АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

11228
11229
11230

O. N. E. R. A.
Service de Documentation
29 MAI 1947

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

3222
D

ТОМ
XXI

2

ВЫПУСК

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1947 ЛЕНИНГРАД

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

А. И. БРОДСКИЙ, А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, В. А. КИСТЯКОВСКИЙ, С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ, Н. Н. СЕМЕНОВ, Я. К. СЫРКИН, Д. Л. ТАЛМУД, М. И. ТЕМКИН, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, В. Г. ХЛОПИН, Е. П. ЧЕРНЕВА

Ответственные редакторы Н. Н. СЕМЕНОВ и М. И. ТЕМКИН

Адрес редакции: Москва 19, Волхонка, 14

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ ЛИСТЬЕВ РАСТЕНИЙ

А. А. Ильина

Исследование спектра поглощения пигментов зеленого листа расте-ия и спектров поглощения и отражения самого листа [1] является одной з важных научных задач, поскольку процесс фотосинтеза имеет сновное значение для жизни на земле. Однако измерение спектра погло-ения листа затруднено высокой степенью мутности, связанной с неодно-одностью его структуры. Клеточный сок, стенки клеток, различные ключения, пузырьки воздуха, окрашенные частицы — вот те элементы, вокупность которых, благодаря разнице их оптических свойств, сильно ассеивает проходящий свет. Имеется ряд способов, ослабляющих это ассеяние. Так, путем инъецирования листа водой удаляются пузырьки здуха и лист становится гораздо более прозрачным. Рассеяние поверх-остями листа до некоторой степени можно устранить, погружая его в идкость подходящего показателя преломления. Однако эти методы не огут устранить рассеяния света на вкрапленных в бесцветную среду крашенных частицах. Изучение же спектра поглощения при наличии ассеяния затрудняется не только большими потерями света, но и тем, о коэффициент ослабления света в этом случае представляет собой сум-арную величину, зависящую как от поглощательной, так и от рассеи-ющей способности объекта [2].

Кроме того, иногда бывает важно исследовать именно неповрежденный ист, — таким, как он есть, а иногда интересно исследовать его, даже не рывая от растения, и, повторяя время от времени эти измерения, следить наступающими в листе изменениями. Словом, все это заставляет искать кие методы измерения спектров поглощения листьев, которые давали бы эффициенты поглощения, не зависящие от рассеяния, и в наименьшей епени влияли бы на оптические свойства самого исследуемого объекта апример, не были бы связаны с очень длительным или очень интенсив-ым освещением, с нарушением структуры тканей и т. д.).

В большей части работ по спектрам поглощения листьев растений по-сы поглощения зарисовывались на основании визуальных наблюде-ий [3]. Эти работы носят качественный характер. В работах Иванов-ого [3а] впервые были получены спектрофотометрические кривые пог-щения зеленых листьев; однако вследствие того, что в его экспериментах ибки, связанные с рассеянием, не были устранены, его кривые не вполне авильно передают спектр поглощения листа. В работах Зейбольда [4] оптическим свойствам листа впервые была использована фотоэлектри-ская методика, но вследствие несовершенства экспериментальной тех-ки того времени Зейбольду приходилось пользоваться светофильтрами, опускающими широкие спектральные интервалы. В одной из его работ л использован спектральный аппарат (монохроматор), но кривые про-дены очень схематично и экспериментальные точки на кривых не пока-ны. Повидимому, точность этих измерений была недостаточна для того, обы можно было провести гладкую кривую. Отметим все же обстоятель-ий и физически правильный анализ условий постановки эксперимента, полненный Зейбольдом, и, в частности, существенное указание, что для лучения количественных результатов для рассеивающего объекта не-ходимо помещать его возможно ближе к чувствительной поверхности емника. К сожалению, по условиям своей установки, Зейбольд не имел

возможности вполне использовать это ценное замечание и поэтому полу ченные им кривые пропускания листа лежат ниже, чем это должно быть

В работе Мейера [5] спектры поглощения листьев были исследован количественно современными методами фотографической спектрофотомет рии. Относя пропускание зеленых частей листа к пропусканию бесцвет ных мест того же листа* и предполагая, что коэффициент рассеяния в те и других частях листа одинаков, Мейер считал, что он избег ошибок, свя занных с рассеянием. Этот метод нельзя считать безупречным, так ка предположение о том, что рассеяние одинаково в зеленом и обесцвечен ном листе, нуждается в экспериментальной проверке.

Полученные Мейером экспериментальные кривые недостаточно под робно передают исследуемый спектр. Одна из кривых абсорбции лист по его измерениям приведена дальше (рис. 9); кривая показывает, что бо лее или менее определенно передан максимум поглощения в красном конц спектра, а остальная часть кривой не дает возможности судить о слабы полосах поглощения в листе. Кроме того, вообще фотографическая мето дика при исследовании спектров поглощения листьев не вполне приме нима, так как по необходимости она связана или с очень большими осве щенностями листа (опасность выцветания хлорофилла) или с длительным экспозициями (несколько часов), что крайне нежелательно.

Применяемая нами для исследования абсорбции рассеивающих объек тов методика свободна от многих указанных здесь недостатков. Исполь зуя вентильный фотоэлемент с большой поверхностью, на которую мы не посредственно помещали исследуемый объект, можно с небольшой осве щенностью и с обычной быстротой, характерной для фотоэлектрически методов, получить гораздо более подробные данные; они свободны от оши бок, связанных с рассеянием, так как весь свет, прошедший через лист попадает на фотоэлемент.

С помощью этой методики в нашей лаборатории был изучен спект поглощения гемоглобина в неповрежденных эритроцитах крови [6]. Уста новление идентичности спектров поглощения оксигемоглобина во взвес эритроцитов и в прозрачном растворе (гемолизированная кровь) подтвер ждает наши соображения о том, что получаемые нами значения коэф фициента поглощения не зависят от коэффициента рассеяния в исследу емом объекте.

Знание одного только спектра поглощения еще не позволяет произв сти оценку энергии, поглощаемой листом. Часть света, падающего на лис испытывает отражение от его поверхности и, кроме того, некоторая дол света, прошедшего внутрь, после многократных отражений и рассеян выходит обратно и воспринимается вместе с отраженным светом. Поэтом процентная доля поглощенного света определяется из равенства:

$$A = 100 - (T + R),$$

где падающая на лист энергия принята за 100, R и T — соответствен коэффициенты отражения и пропускания в процентах. Таким образо определение R по спектру, т. е. изучение спектра отражения, являет необходимым дополнением к исследованию спектра пропускания. Вслед ствие малой интенсивности отраженного света определение R представля собою трудную экспериментальную задачу.

Первые точные измерения коэффициента отражения листа были пр изведены Кобленцем при помощи термоэлемента. Кобленц воспользовал методом, позволявшим ему собирать на воспринимающем приборе в или почти всю отраженную энергию; исследуемый лист помещался пер полусферическим зеркалом, а термоэлемент — в сопряженном фоку освещение производилось через отверстие в зеркале. К сожалению, мо

* Мейер для опытов использовал так называемые пестролистные растения.

оматизация света получалась при помощи светофильтра, пропускавшего ирокий участок спектра, и измерения были выполнены только с одним им светофильтром. Эта методика была усовершенствована Зейбольдом], заменившим сферическое зеркало эллипсоидальным. Исследуемый ист находился в одном фокусе эллипсоида, а другой фокус помещался чувствительной поверхности натриевого фотоэлемента. И в этой работе именялся лишь набор пяти светофильтров, конечно, не дававших онохроматических пучков.

В нашей работе для собирания отраженного света также применялось ерическое зеркало, однако, поскольку оно не охватывало весь свет, раженный листом, для полного учета отраженной энергии приходилось ступать иначе. Расположение отражающего объекта, фокусирующей нзы и зеркала было таким, что вся установка давала N для матовых разцов, совпадающее с N, определенным в стандартных колориметричеих условиях.

Коэффициенты отражения листьев получались по отношению к белому андарту — баритовой пластинке. Используя кривые Зейбольда для разеделения по углам отраженного листом света, показывающие, что мато-е листья отражают почти по закону Ламберта, можно из полученных ми коэффициентов отражения найти путем простого пересчета полное личество энергии, отражаемой листом. Благодаря тому, что для освеения листа мы применяли монохроматор, полученные нами кривые ально передают исследуемые спектры отражения. Отметим, что приенный материал может быть также полезен и для колориметриста, ересующегося цветовыми характеристиками растительных объектов.

Методика исследования

Схема фотоэлектрического спектрофотометра нашей лаборатории приведена на 1. Источником света служила проекционная лампа 12 V, 50 W, с одной прямой ралью. Лампа питалась током от трансформатора, приключенного через стаби-тор напряжения к городской сети.

Линза ($F = 10$ см) проектировала нить лампы на входную щель монохроматора са. Он представляет собой прибор с призмой постоянного отклонения. Установка у или иную длину волны выходящего из него света осуществляется путем пово-микром трического винта, головка которого несет на себе барабан с 1000 равно-ящих делений. Отсчет по барабану можно производить без лупы с точностью до еления. Градуировка этого барабана на длины волн была произведена по линии и, натрия и неона, причем положение более ярких линий определялось фотоэлек-еским путем, а слабых — визуально. Цена промежуточных делений барабана, оженная в длинах волн, находилась по интерполяционной формуле Гартмана. оцессе работы градуировка часто контролировалась либо по спектральным линиям, по острым максимумам и минимумам поглощения дидимового стекла *. Ширина ной щели монохроматора менялась от 0,1 мм (в инфракрасной области спектра) 0 мм (в синем конце). Ширина выходной щели (0,1—0,2 мм) соответствовала спек-льному интервалу в 3 $m\mu$ в желто-зеленой части спектра.

За выходной щелью монохроматора на оптической скамье помещалась или уста-а № 1 (рис. 1) для измерения спектров поглощения, или установка № 2 (рис. 2) измерения спектров отражения.

Установка № 1 (рис. 1). Ахроматический объектив L_2, помещенный на сном расстоянии от выходной щели монохроматора, давал параллельный пучок , проходящий через измеряемый (прозрачный) объект (q_1). Второй, также ахро-еский объектив L_3, снабженный ирисовой диафрагмой и затвором (S), собирал на поверхности фотоэлемента (Ph). Если измерялся спектр поглощения жидко-то в пучок света между двумя объективами вводились попеременно или кювета ледуемым раствором (q_1), или кювета с чистым растворителем (q_2). Простое при-бление (не изображенное на рисунке) позволяло быстро производить эту замену**.

Поглощение: λ=402,2; 440,1; 479,9; 513,3; 527,5; 584,7; 683,9; 744,0; 805; 880 mη.
Пропускание: λ = 415; 455; 492; 517,5; 550, 710; 765; 850 mμ.

Для измерений твердых образцов (стекол, пленок и др.) вместо держателя кю-авился диск с 6 отверстиями, позволяющий измерять сразу 3—4 образца. Диа-каждого отверстия слегка превышал размеры пучка. Диск поворачивался рукой омощью простого устройства фиксировался автоматически в те моменты, когда одного из отверстий совпадал с центром светового пучка.

Кюветы (фирмы Цейсс) были строго плоскопараллельными; толщины слоев были изм стны с точностью до сотых долей миллиметра.

При измерении спектра пропускания листьев, так же как и других рассеивающ объектов, пользоваться обычным способом измерений (в параллельном пучке) бы невозможно; поэтому для измерения таких объектов мы видоизменяли установку № убирая второй объектив и помещая исследуемый образец прямо на прозрачную пл стинку, закрывающую плоскую поверхность селенового фотоэлемента (края образ приклеивались к ней воском). Таким образом, весь свет, прошедший через лист (за и

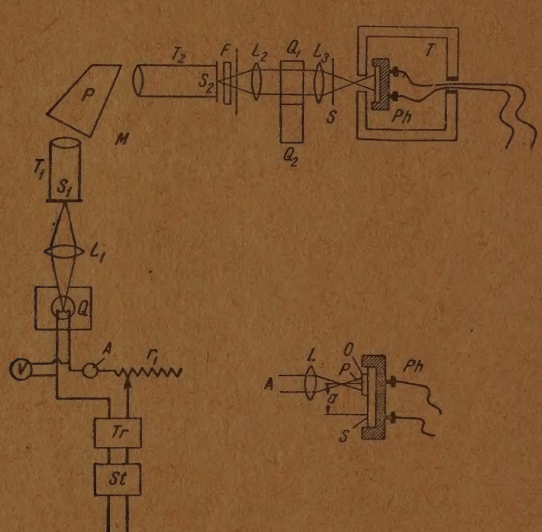


Рис. 1. Схема фотоэлектрического спектрофотометра:

St—стабилизатор; *Tr*—трансформатор 120/12 V; r_1—реостат, регулирующий накал лампы *Q*; L_1—линза, фокусирующая нить лампы *Q* на входную щель монохроматора *M*; T_1 и T_2 — трубы монохроматора; *P* — призма; S_2—выходная щель; *F*—светофильтр; L_2—линза, дающая параллельный пучок лучей; Q_1, Q_2—кюветы с исследуемым раствором и растворителем; L_3—линза, собирающая световой пучок на фотоэлементе *Ph*, помещенном в термостат *T*; *S*—затвор и переменная диафрагма

Измерение пропускания рассеивающих объектов (см. деталь рисунка справа)

A— световой пучок; *L*—линза, фокусирующая пучок в виде пятнышка *P*; *O*—исследуемый объект, рассеивающий свет; *S*—поверхность фотоэлемента *Ph*. (Если фотоэлемент сдвинуть на отрезок *a*, то световой пучок попадает на свободную поверхность фотоэлемента)

четом света, рассеянного в обратную сторону), попадал на фотоэлемент. Измер фототока при прохождении через образец (J) и фототока при полной интенсив падающего пучка (J_0) могли производиться или раздельно или одновременно. В пе случае листом закрывалась вся поверхность фотоэлемента, и при строгом постоя режима лампы* производились измерения по всему спектру; затем лист убирал такие же измерения повторялись для J_0 при том же режиме лампы. С помощью пе способа можно измерять лист, не отрывая его от растения (если, конечно, рас находится в банке или в ящике, которые можно переносить). При втором способе сколько менее точном, но более удобном) лист помещался на фотоэлемент, закр только половину поверхности последнего (рис. 1 справа). Передвижением всего элемента вверх и вниз можно было подводить под световой пучок то часть своб поверхности фотоэлемента, то часть его поверхности, закрытой листом; фототок в вом измерении давал J_0, во втором J для данной длины волны. Чувствитель разных участков поверхности фотоэлемента при этом способе должна заранее веряться; в нашем случае она была найдена одинаковой.

* Режим лампы в этих случаях контролировался другим фотоэлементом и ре ровался реостатом в цепи лампы.

Установка № 2 (рис. 2) служила для измерения спектров отражения. осредственно за выходной щелью ставилось просверленное сферическое зеркало 12 см, $F=10$ см). Луч света из выходной щели, проходя через отверстие в зеркале, адал на короткофокусную ахроматическую линзу, помещенную на расстоянии 2 см еркала. Эта линза давала изображение объектива выходного коллиматора спектьного прибора в виде круглого пятна ($d=4$ мм) на поверхности исследуемого обца. Свет, диффузно отраженный от последнего, падал обратно на зеркало и собися им на поверхности фотоэлемента, поставленного позади исследуемого образца. трех гранях кубика (рис. 2), вращаемого ручкой R, можно было помещать 3 об-

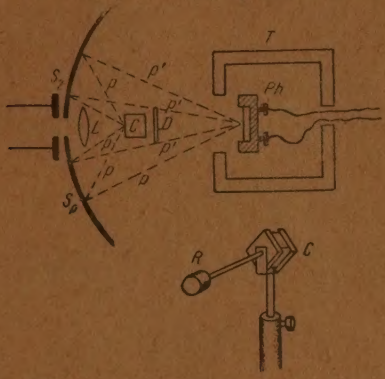


Рис. 2. Установка для измерения коэффициентов отражения:

S_s—выходная щель монохроматора; S_p—просверленное полусферическое зеркало; L—линза, фокусирующая свет на поверхность кубика C (ход лучей не показан); D—экранчик, устраняющий свет, рассеянный задней стороной кубика; ppp—лучи, диффузно отраженные от образца, помещенного на передней грани кубика; $p'p'p'$—лучи, отраженные зеркалом на фотоэлемент Ph, помещенный в термостате T; R—ручка для поворачивания кубика

па, а на четвертой грани приклеивалась пластинка, покрытая баритом (эталон). ольшая пластинка D за кубиком закрепляла его в определенных положениях, ендикулярных световому пучку, и задерживала свет, рассеянный задней поверхтью кубика.

Для измерений фототока в видимой части спектра мы применяли селеновый фотомент, а для ближней инфракрасной — серно серебряный (с максимумом чувстельности 850 mμ). Оба они являются фотоэлементами с запирающим слоем и имеют ьшую чувствительность, так что в данном случае дополнительного усиления не треалось. При малых освещенностях и сравнительном методе измерений J и J_0 утомле фотоэлементов практически не сказывалось на результатах измерений. Линейть того и другого фотоэлемента, т. е. пропорциональность фототока световому поу, периодически проверялась и была вполне удовлетворительной (при данных сотивлениях в цепи фотоэлемента отклонения от линейности не превышали 0,8%).

В качестве измерительного прибора использовался короткопериодный зеркаль гальванометр Рустрата ($R_{вн}=880\Omega$), чувствительность $1\cdot10^{-9}$ А/мм шкалы ($T=$ сек.). Гальванометр шунтировался высокоомным сопротивлением (1000Ω) и при х условиях устанавливался совершенно апериодически. Осветитель давал изобраие указателя на шкале из матового стекла, помещенной на расстоянии 3 м от гальометра. Малый период установки гальванометра давал возможность настолько тро делать отсчеты по шкале, что вся операция определения R или T для одной ны волны занимала с вычислениями не более 1—2 мин.

Измерения пропускания сводились к следующим операциям. Призма монохрома а устанавливалась при помощи барабана так, чтобы из выходной щели монохрома выходил свет нужной длины волны. Сначала измерялся фототок при освещении оэлемента без исследуемого объекта (J_0). Затем измерялся фототок при прохождении а через исследуемый объект (J) и снова повторялось первоначальное измерение . Из измерений J'_0 и J''_0 бралось среднее $J_0=\frac{J'_0+J''_0}{2}$ и вычислялось пропускание екта для этой длины волны в процентах:

$$T\%=\frac{J}{J_0}\cdot100. \qquad (2)$$

Подобные измерения T повторялись 3—5 раз для данной длины волны и из этих зна ний бралось среднее, затем призма монохроматора устанавливалась на другую дли волны, и операция повторялась снова. Чтобы иметь уверенность в неизменяемо измеряемого объекта во время опыта, отсчеты T для какой-нибудь произвольно вы ранной длины волны (например,—600 mμ) время от времени повторялись.

Совокупность всех полученных значений T для разных длин волн давала спе пропускания объекта. Для характеристики поглощения мы обычно вычисляли «оп ческую плотность», или экстинкцию D, в случае листа представляющую лишь ло рифм непрозрачности листа (а не его поглощение):

$$D = \lg_{10} \frac{1}{T} \quad *.$$

При измерениях спектров отражения сначала измерялся фототок при отражении св от белого эталона (J_0), а затем—фототок при отражении от исследуемого образца (измерения J_0 можно было также повторять до и после измерения J и брать средне Коэффициент отражения вычислялся по формуле

$$R\% = \frac{J}{J_0} \cdot 100.$$

Иногда, для удобства сравнения с кривыми экстинкции листьев и вытяжек, на граф откладывались логарифмы обратной величины коэффициента отражения

$$\left(\lg_{10} \frac{1}{R}\right).$$

Проверка установки. Одна из наиболее важных систематических ош бок при пользовании простым (не двойным) монохроматором связана с так назыв мым рассеянным (или блуждающим) светом монохроматора**. Искажения, вносим рассеянным светом, могут не только давать грубую ошибку в значениях величи пропускания, но и создавать ложные максимумы.

Для устранения рассеянного света применялись специальные фильтры. В си конце спектра измерения с селеновым фотоэлементом производились через синий све фильтр, поглощавший свет длин волн, бо́льших 490 mμ.

При работе с серно-серебряным фотоэлементом в красном конце спектра необх димо было устранить длинноволновый рассеянный свет. Это осуществлялось при м мощи специального фильтра, сильно ослабляющего свет, начиная с 750 mμ.

Случайные ошибки измерения связаны с колебаниями режима лампы; благода применению стабилизатора и таким способам измерений, при которых отсчеты ве чин J и J_0 быстро следуют друг за другом, эти ошибки были чрезвычайно незначитель Гораздо более ощутимыми оказались ошибки, связанные с неточностью отсчета на ш ле прибора. В тех областях спектра, где отклонения были достаточно велики и дос гали 200—300 мм шкалы, неточность отсчета в 0,2 мм давала ошибку в 0,1 %, но по кра спектра, т. е. в тех областях, где или интенсивность света или чувствительность фо элемента были малы и отклонения иногда не превышали 1—2 мм для J и 10—20 мм д J_0, эта ошибка возрастала уже до 10—20 %. На многих из приводимых ниже крив именно по этим причинам мы не приводим синего конца спектра (от 400 до 460 m

Проверка установки производилась с помощью специальных эталонов—коба тового и дидимового стекла. Кривые пропускания этих стекол известны из литерату Для кобальтового стекла у нас имелись стандартные данные ГОИ; дидимовое сте было многократно измерено нами на точно проверенном спектрофотометре Кениг Мартенса. Положения максимумов и минимумов пропускания совпадали с литерат ными данными [7, 8] и вся кривая воспроизводилась хорошо.

Проверка установки № 2 производилась с помощью нескольких эталонных обр цов (окрашенные матовые поверхности—красная, зеленая, синяя). Кривые отражен этих поверхностей были тщательно измерены на спектрофотометре Кенига и Мартен приспособленном для работы в отраженном свете (с соблюдением стандартных ко риметрических условий освещения и наблюдения). Полученные точки хорошо ложил на стандартные кривые, слегка отличаясь от них лишь в случае блестящих образц

---

* Ввиду отсутствия твердо установленной терминологии условимся, как сказ в тексте, называть экстинкцией (D) показатель степени в формуле $J = J_0 \cdot 10^{-D}$.

** Так обычно называется свет, рассеянный пылинками, попадающими на опти ские части монохроматора, или возможными неоднородностями призм или линз, а т же свет, отраженный поверхностями труб или кожуха прибора. Когда измерения про водятся в той части спектра, где чувствительность фотоэлемента мала, то отклонен обусловленные рассеянным светом, могут быть того же порядка величины, что и отк нения измеряемого монохроматического света.

Спектры поглощения листьев

Напомним прежде всего, что спектры поглощения зеленых пигментов ста — хлорофиллов *a* и *b* характеризуются двумя сильными полосами глощения [10] в красной и синей части спектра (рис. 3). Спектр поглоще-я вытяжки из листа имеет г же характер. Ряд более абых максимумов на кривых глощения отдельных препа-тов *a* и *b* в суммарном спек-е вытяжки дают систему сла-х полос поглощения с макси-мами у 535, 580 и 620 mμ. тенсивная полоса в синем нце спектра (430 mμ) соответ-ует синей полосе поглощения орофилла *a*. В этом конце ктра абсорбция увеличена же за счет поглощения каро-ноидов (каротина и ксанто-лла), начинающих сильно лощать уже около 480 mμ. Полоса поглощения вытя-и в красном конце спектра =663 mμ) соответствует крас-й полосе поглощения хлоро-лла *a*, а компонент *b*, присут-уя обычно в меньшем ко-нестве, здесь имеет более бую полосу, очевидно, лишь гка деформирующую соот-ствующую часть суммарной кривой.

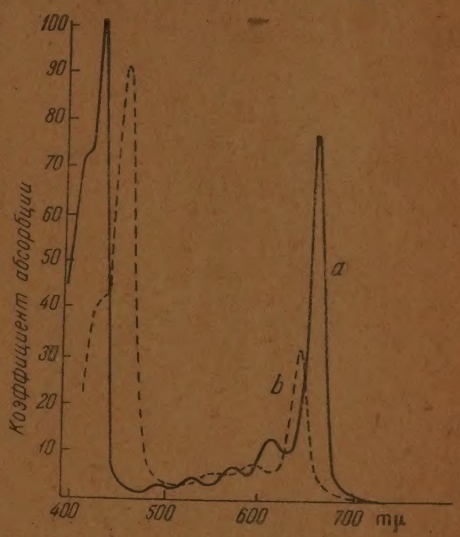


Рис. 3. Спектры поглощения хлорофиллов *a* и *b* в эфире (из работы Цшейле).
———компонент *a*; ·····компонент *b*.

На рис. 4 мы приводим спектры поглощения листа, измерения для ко-ого сделаны Мейером. Разброс точек настолько велик, что кривую нель-ю провести подробно.

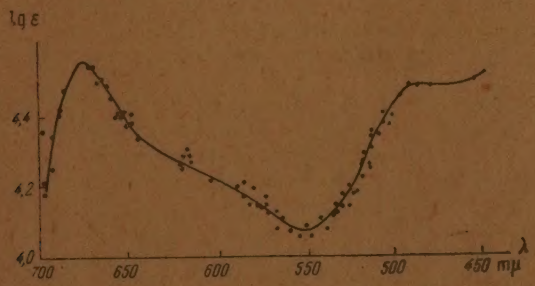


Рис. 4. Спектр поглощения пигментов листа по измерениям К. Р. Мейера (зеленые части листа измерены по отношению к бесцветным частям его же)

На рис. 5 приведен спектр экстинкции листа *Fraxinus excelsior* по на-м измерениям; там же для сравнения дан спектр экстинкции вытяжки того же листа, полученный путем простого настаивания мелко нарезан-х листьев *Fraxinus excelsior* в 95%-ном этиловом спирте. Как видно из тежа, с помощью описанной методики спектр поглощения листа полу-тся с такой же точностью, как и спектр поглощения прозрачного раст-а: экспериментальные точки ложатся с очень небольшим разбросом, лне определенно вырисовывая даже слабые полосы поглощения.

На рис. 6 приведены спектры экстинкции листьев разных растени
Все кривые имеют один и тот же характер, что до некоторой степени опр
вергает имеющееся в литературе мнение о различии спектров экстинкц
листьев разных растений [10]. С помощью нашей методики можно буд

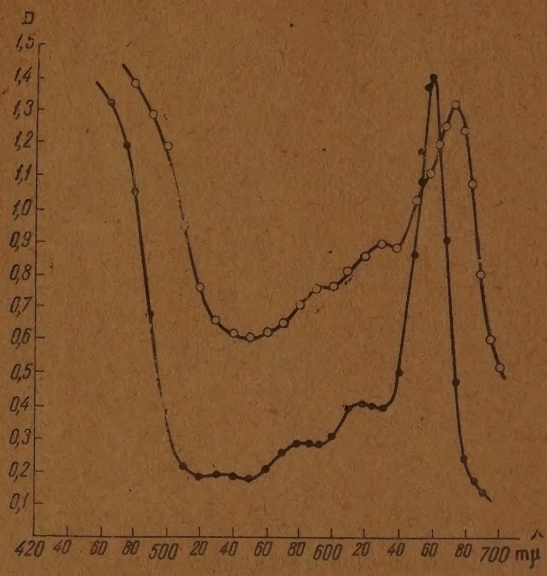


Рис. 5. Спектр экстинкции листа *Fraxinus excelsior* в сравнении со спектром его вытяжки (по нашим измерениям)

достаточно точно показать, насколько кривые разных листьев могут, д
ствительно, отличаться друг от друга.

Приведенный материал с большой ясностью обнаруживает следую
особенности, отмечавшиеся уже прежними исследователями [1, 11, 12, 1

1. Смещение спектра поглощения листа по сравнению со спектром п
лощения хлорофилловой вытяжки (красная полоса поглощения смеще
на 12 mμ).

2. «Сглаживание» или «заполнение» спектра поглощения листа
сравнению со спектром поглощения прозрачных экстрактов, т. е. уме
шение разности между максимумами и минимумами

Ивановский [3] указывал на близкую аналогию спектров поглощен
листьев и спектра поглощения коллоидного раствора хлорофилла. На
аналогию указывали впоследствии и другие исследователи. Вопрос э
был детально исследован Вильштеттером и Штоллем [11], указавшими
то, что поведение хлорофилла в отношении разных растворителей п
тверждает гипотезу о коллоидальном состоянии его в листе. В работе Ме
ра [5] вопрос о состоянии хлорофилла в листе подвергся специально
исследованию. Мейеру удалось получить коллоидные растворы хлороф
ла, спектры поглощения которых почти совпадали со спектром погло
ния хлорофилла в листе; некоторые из них обнаруживали флуоресценци

С другой стороны, ряд авторов (Любименко, а в последнее время С
и др. [17]) считали, что спектр поглощения листа на самом деле прин
лежит комплексу из хлорофилла и белка. Вопрос этот, однако, едва

* Отсутствие флоуоресценции в коллоидных растворах хлорофилла, получен
прежними исследователями, как известно, служило серьезным возражением про
теории коллоидного состояния хлорофилла в листе.

кет быть решен одними только измерениями спектра поглощения листь- Более определенные данные можно получить, исследуя взвеси неповрежденных хлоропластов.

Что касается «сглаживания» спектра поглощения листа, то оно, несомнно, связано с особенностями рассеяния света в оптически неоднородных

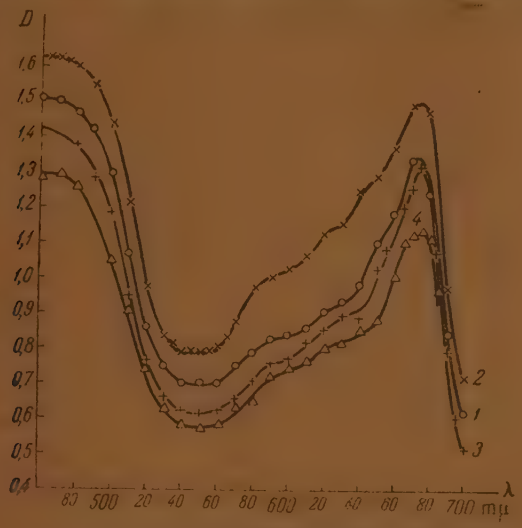


Рис. 6. Спектры экстинкции разных листьев;
1—Syringa vulgaris; 2—Populus suaveolens; 3—Fraxinus excelsior; 4—Stellaria media

дах, содержащих окрашенные включения. Аналогичное «выравнивание» ктра наблюдается во взвеси эритроцитов [1], в окрашенных текстильх волокнах [15] и, повидимому, во всех аналогичных случаях. Вопрос рассеянии света в листе во взвесях окрашенных частиц изучен нами другой работе [16] и мы здесь на нем не будем останавливаться.

Спектры отражения листьев

Спектры отражения разных листьев приведены на рис. 7. Для кривых ражения характерен максимум 550 mμ и минимум около 675 mμ. Он лее резко выражен, чем соответствующая полоса поглощения в проходям свете. После 680 mμ все кривые дают резкое поднятие, связанное с стрым уменьшением поглощения хлорофилла в этой области (начиная 20 mμ хлорофилловые вытяжки средней концентрации становятся сошенно прозрачными). Кривые отражения разных листьев отличаются г от друга большей или меньшей высотой максимума отражения и личным ходом кривой в коротковолновой части спектра. В области 600 до 680 mμ кривые почти совпадают *. Это хорошо видно также из вения цифр табл. 1, соответствующих максимуму и минимуму отраения (550 и 675 mμ).

Приводим попутно данные по сравнению спектров отражения и спекв экстинкции одних и тех же листьев. Нас интересовало, изменяется ли тношение между максимальным и минимальным R и T в листе и смеются ли главные максимумы при переходе от проходящего к отраженму свету.

На рис. 8 приведены спектры экстинкции и спектр отражения листа *llaria media* (очень тонкий и нежный листок). Вторая кривая, представ-

* На рис. 7 только кривая очень темного листа *Tilia cordata* значительно отличается от всех остальных кривых.

ленная для удобства в виде $lg \frac{1}{R}$, сильно деформирована по сравнен с первой. Соотношение между высотой максимумов и минимумов уме шено, вся кривая более сглажена. Минимум отражения у 674 mμ остае на месте, но кривая в этой области становится несимметричной: ле ветвь кривой поднимается вы чем правая; чем это вызвано, п объяснить трудно — возможно, связано с уменьшением рассея света в красном конце спект

Положение красной полосы глощения листа в проходящем отраженном свете специально мерено на двух других лист (рис. 9). Здесь видна та же деф мация кривой, что и на рис. смещения максимума и в этом с чае не наблюдается. Все это впо естественно, так как свет, от женный листом, состоит из све отраженного от поверхности ли (спектр его совпадает со спектр источника, освещающего лист) света, проникшего внутрь лист рассеянного обратно (он несет себе спектр поглощения пигмен листа).

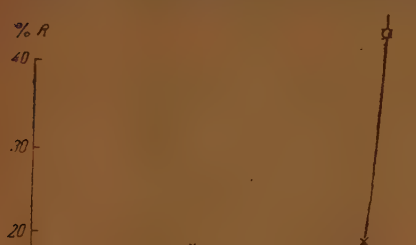


Рис. 7. Спектры отражения листьев разных растений:

1—Fraxinus excelsior; 2—Stellaria media (средние по светлоте); *3—Tilia cordata* (темный лист); *4—Hordeum vulgare* (светлый). Кривые для *Populus suaveolens, Betula verrucosa, Prunus padus, Sambucus acemosa* (средние по светлоте) лежат между кривыми *1* и *2* и не показаны на рисунке.

Кривые отражения листьев инфракрасной области спектра 700 до 1200 mμ) измерялись с мощью серно-серебряного фотоэлемента на той же установке № 2. Пер же кривые отражения от листа *Betula verrucosa* показали, что вследст

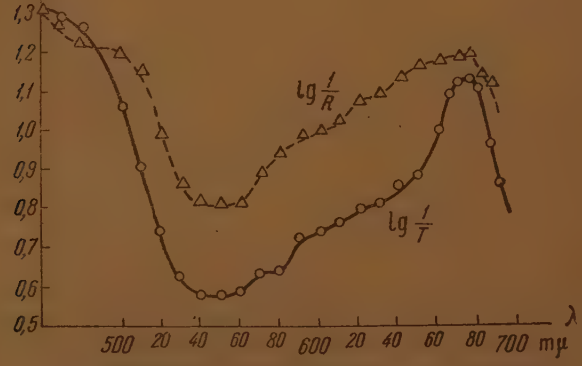


Рис. 8. Спектр экстинкции и спектр отражения листа *Stellaria media.*

большей прозрачности листьев в инфракрасной области не безразлично, какой подложке они будут измеряться. Наглядное изображение влия подложки при измерении листа в инфракрасной области видно рис. 10, где приведены кривые отражения листа *Betula verrucosa*, измер

го на белой, серой и черной подложках, почти совпадающие в видимой ласти спектра и резко расходящиеся по высоте подъема в инфракрас- й части.

В дальнейшем мы измерили R листа *Betula verrucosa*, помещенного , 2, 3, 4 слоя на белой и на черной подложках. Значительные расхож- ния для однослойных образцов, помещенных на разных подложках,

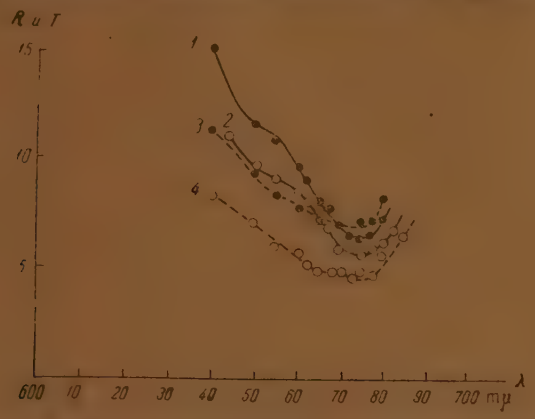


Рис. 9. Красная полоса поглощения в проходящем и отраженном свете:

1—*T* для листа *Chelidonium majus*; *2*—*T* для листа *Caragana arborescens*; *3*—*R* для него же; *4*—*R* для него же (*R* —для листа в один слой на черной подложке)

е для трехслойных образцов сводятся к нулю; поэтому исследуемый т, помещенный в 3 слоя, на любой подложке будет давать коэффициент ажения, характерный именно для этого вида листьев в их совокупности.

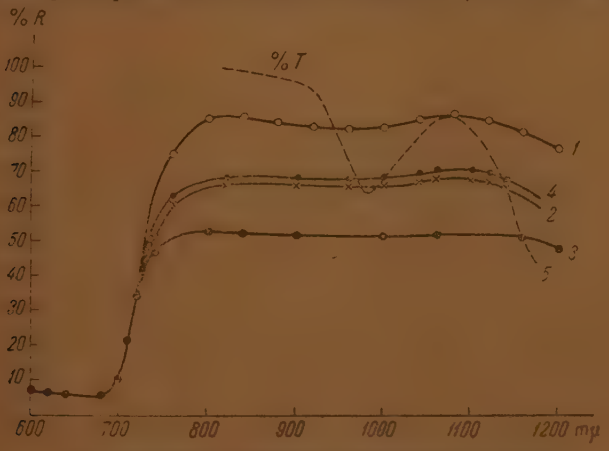


Рис. 10. Спектр отражения листа *Betula verrucosa*:

1—на белой бумаге (подложка) с коэффициентом отражения 90 %; *2*—тот же лист на серой бумаге (*R* = 55 %); *3*—то же на черной бумаге (*R* = 6 %); *4*—тот же лист в 4 слоя; *5*—спектр пропускания воды (*d*=1 см)

ли интересоваться отражением именно данного листа, надо исследовать в 1 слой на черной подложке: высота кривой в инфракрасной области ет характеризовать величину рассеяния тканями данного листа. На- рот, если взять 1 слой исследуемого листа на белой подложке (лучше го на той же белой поверхности, по отношению к которой производятся

измерения), то на кривой наиболее ясно скажется поглощение пигмент или тканей листа, так как в отраженном свете будут в большом количес присутствовать лучи, прошедшие лист два раза — туда и обратно.

Например, на кривой *1* рис. 10, которая соответствует отражению листа *Betula verrucosa*, помещенного на белой подложке, ясно видны ма симумы и минимумы поглощения воды, содержащейся в тканях лис На том же рисунке для сравнения изображен спектр пропускания во (кривая *5**).

Таблица 1

Коэффициенты отражения разных листьев в видимой и инфракрасной облас спектра по отношению к $BaSO_4$ (белый эталон)

Образец	*R* (%) для длин волн (mμ)			
	550	680	800	1100
Барит	100	100	100	100
Молодой светлозеленый лист				
Prunus padus	22	6,5	62	64
Trifolium pratense	20	6,6	62	60
Ulmus laevis	20	6,7	57	62
Средний лист				
Prunus padus	17	6,5	60	59
Betula verrucosa	17	6,0	61	60
Sambucus racemosa	16	6,0	58	60
Populus suaveolens	16	6,5	66	66
Ulmus laevis	16	5,5	66	66
Старый темнозеленый лист				
Prunus padus	10	8,0	62	62
Populus suaveolens	10	6,0	64	64
Pirus malus	8,5	6,0	59	59
Ulmus laevis	12	5,5	60	61

В табл. 1 приведены коэффициенты отражения листьев в инфракрас и видимой областях спектра. Из цифр таблицы видно, что коэффицие отражения листьев в видимой части могут иметь большие различия (*R* 20—23 до 7—8%), а в инфракрасной области спектра дают почти одну ту же величину (60—62%). Это понятно, так как в видимой области ко фициент отражения листа в сильной степени зависит от количества п мента в нем, а в инфракрасной области, где пигмент не поглощает, оп деляется лишь отражением и рассеянием в тканях листа.

Вычисление отраженной листом энергии

Как мы уже упоминали во введении, для вычисления поглощенной стом энергии света необходимо знать полное количество пропущенно отраженной листом энергии (*T* и *R*%). Первая величина получается нашим измерениям непосредственно и без всяких поправок, так как в свет, проходящий через лист, улавливается фотоэлементом. Вторая личина должна быть вычислена, так как мы измеряли не все количес отраженной листом энергии, а лишь некоторую долю света, отраженн

* Поглощение воды было измерено в более толстом слое и поэтому кривая д гораздо более резкие повышения и понижения *T* по сравнению с кривой отраже листа.

стом в направлении 45° (точнее, от 40 до 50°) к поверхности листа по ношению к баритовой пластинке. Если считать, что лист отражает по кону Ламберта, т. е. является идеально матовой поверхностью, то, зная лное количество света, отражаемого баритовой пластинкой (88%), жно вычислить полное количество света, отраженного листом, просто к произведение $R = R_{45°} \cdot 88\%$.

Остается лишь проверить предположение о диффузном отражении от ста. Индикатрисы отражения некоторых листьев были измерены Зейльдом (сообщение III, 1932 г.) [4] фотографическим и фотоэлектрическим особом

Таблица 2

Распределение отраженного света по углам

Отражающий объект	$\frac{R\alpha}{R_0}$ для углов:				
	$\alpha = 0$	20	40	60	80
товая белая поверхность* . . .	1	0,94	0,744	0	0,174
ист *Tropeolum majus* (матовый)**	1	0,95	0,8	0,5	0,19
ист *Pelargonium zonale* (матовый)**	1	0,94	0,74	0,42	0,17

Примечание: * по закону Ламберта;
** по измерениям Зейбольда.

Сопоставляя величины коэффициентов отражения листьев, измеренных ейбольдом, с коэффициентами отражения матовой поверхности, отраающей по закону Ламберта (табл. 2), мы видим, что матовые листья, йствительно, отражают почти диффузно. Если листья блестящие, как *Ficus elastica* и *Prunus laurocerasus*, то такого совпадения не получается очевидно, вычислять полное количество отраженной энергии по такой остой формуле, как было указано выше, нельзя. Отражение таких листьев следовало бы измерять с помощью интегрирующей сферы, дающей личину R независимо от состояния поверхности образца.

Надо отметить, что измерения Зейбольда были произведены для мохроматического света $\lambda = 540$ mμ, который мало поглощается листом. озникает вопрос — будет ли характер отражения таким же и в областях льного поглощения.

В нашей работе по измерению индикатрис рассеяния света, проходяего через лист [16], показано, что характер рассеяния для разных длин оли различен: лучи, мало поглощаемые, рассеиваются больше, чем сильно оглощаемые, и индикатрисы для разных длин волн имеют разный характер. Поэтому будем считать, что указанный способ оценки всей величины применим лишь как первое приближение.

Вычисление поглощенной энергии

На основании полученных данных для коэффициентов пропускания и ражения можно подсчитать для каждой длины волны долю поглощенной стом энергии (A), воспользовавшись формулой (1). Совокупность этих нных для всех длин волн позволяет построить кривую, изображающую (поглощение) в зависимости от длины волны. Если нужно найти отноительное количество всей поглощенной листом энергии, то достаточно лнить графическое интегрирование по этой кривой.

В табл. 3 сопоставлены величины R, T и A некоторых листьев для аксимума и минимума поглощения. R вычислено из наблюденных коэф-

Таблица 3

Сопоставление R, T и A для разных листьев

Лист	R_{45}	$R=R_{45}\cdot 88$	T	A	Длина волны (mμ)
Stellaria media	15,8	13,9	26,2	59,9	550
(тонкий, прозрачный)	6,6	5,8	7,4	86,8	675
Syringa vulgaris	15,3	13,5	20,0	66,5	550
(молодой, средний по светлоте)	6,5	5,7	4,8	89,5	675
Fraxinus excelsior	15,2	13,4	24	62,6	550
(средний)	6,8	5,96	4,7	89,4	675
Populus suaveolens	16,1	14,1	16,2	69,7	550
(светлый, плотный, слегка блестящий)	6,5	5,7	3,2	91	675
Pelargonium zonale	—	—	—	74	550*
	—	—	—	87,5	675*

Примечание: * по Зейбольду

фициентов отражения с пересчетом на полную отраженную энергию ($R=R_{45}\cdot 88\%$); T взято из измерений пропускания; A найдено по формул $A=100-(T+R)$.

Интересно отметить, что взятые листья, несмотря на разные характ ристики их (например, *Stellaria media*—очень нежный, тонкий водянисты листок, а *Populus suaveolens* — светлый, слегка блестящий плотный лист дают почти одни и те же значения A в максимуме поглощения, а в облас наименьшего поглощения цифры сильно варьируют.

В работе Зейбольда [4] приведена кривая поглощения для листа *Pel rgonium zonale*. Сравнивая результаты Зейбольда с нашими (табл. 3 замечаем, что в максимуме поглощения его цифры близки к наши В области наименьшего поглощения все наши данные лежат заметно ни значений, полученных Зейбольдом. Возможно, что это связано или с ос бенностями исследованного им листа, или с тем, что в его опытах не вс рассеянный свет был учтен, что могло повести к пониженным значениям и более высоким значениям A.

В заключение автор выражает глубокую благодарность проф. Э. Шпольскому за постоянное внимание к настоящей работе, ценные совет и указания и живое участие в обсуждении полученных результатов. Авто благодарит также В. В. Базилевич за помощь в измерениях.

Выводы

1. Приведено описание фотоэлектрического спектрофотометра дл видимой и ближней инфракрасной областей спектра, позволяющего изм рять спектры поглощения и спектры отражения. Описаны методы измер ния спектров экстинкции листьев.

2. Измерены спектры экстинкции листьев разных растений в видим области.

3. Измерено положение красной полосы поглощения в пропущенн и отраженном свете. Установлено отсутствие смещения полосы в отраже ном свете по сравнению с пропущенным светом.

4. Измерены спектры отражения разных листьев в видимой и инфр красной частях спектра.

5. Показано влияние подложки на результат измерения спектра отр жения листьев в инфракрасном свете.

6. Приведены некоторые соображения по поводу вычисления полн отраженной энергии листа по данным измерениям.

. Вычислены величины поглощенной энергии для разных листьев длин волн 675 и 550 mμ и сопоставлены с данными Зейбольда.

Московский гос. педагогический институт
им. В. И. Ленина
Оптическая лаборатория при кафедре
теоретической физики
Москва

Поступила
15.I 1946

ЛИТЕРАТУРА

Mestre, The absorption of radiation by leaves, Cold Spring Harb. Sympos. quant. biology. III, 191, 1935.
S. Evans, Phil. Mag. 35, 300, 1944.
Iwanowski, Biochem. Z. 48, 328, 1913.
Seybold, Planta, 16, 195, 1932; 19, 479, 1932; 21, 251, 1934.
. P. Meyer, Spektrometrische Untersuchungen über den Zustand des Chlorophylls in der Pflanzen Extrakten und Reinpraparaten, Helv. Phys. Acta, XII, 349, 39.
А. Ильина, Х. М. Равикович, Д. Л. Рубинштейн и Э. В. польский, Доклады АН СССР, 48, № 5, 1945.
M. Moran, Rev. Sci. Instr. 14, 287, 1943.
. S. Gibson a. H. Keegan, J. Opt. Soc., A. 28, 372, 1938.
P. Zscheile, Bot. Gaz., 95, 529, 1934.
. Любименко, Материя и растения, стр. 47, 48, Ленинград, 1924.
. Willstätter u. D. Stoll, Untersuchungen über die Assimilalation er Kohlensäure, J. Springer, Berlin, 1918; Untersuchungen über Chlorofill, Berlin, 913.
. А. Тимирязев, Собр. сочинений, т. 2.
I. Spoer, Photosynthesis, 349, ff., N. Y., 1926.
. L. Smith, Science, 91, 199, 1940.
I. Успенский и Г. Воронков, ЖРФХО, часть физ., 50, 1917, 1918.
). В. Шпольский и А. А. Ильина УФН, 1946 (печ.)

К ВОПРОСУ О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ МЕТАЛЛОВ

А. Г. Самойлович

1945 г. автором была предложена теория поверхностного натяжения
таллов [1], в которой, следуя идеям ван-дер-Ваальса, поверхностное
жение выводится из распределения натяжений в капиллярном
Если обозначить через $p^{(T)}$ давление на стенку, перпендикуляр-
к капиллярному слою, то поверхностное натяжение может быть
ставлено в виде

$$\sigma = -\int_{-\infty}^{+\infty} p^{(T)} dx \qquad (1)$$

практически отлично от нуля лишь внутри капиллярного слоя).
сновной целью упомянутой работы был численный расчет поверх-
ного натяжения металлов, для чего оказалось необходимым при-
ть грубо приближенный метод Томаса — Ферми. Цель настоящей
тки — более отчетливое изложение физической сущности вопроса,
торого станет очевидно, что полученный ранее [1] основной вы-
раскрывающий природу
обусловливающих повер-
ное натяжение металлов,
ется вполне общим и не
ит от модели, положенной
ову расчета.

ы пренебрежем тепловым
ением ионов и под по-
остью металла будем по-
ть плоскость, проходящую
центры периферических
в. Если электронный газ
еделен внутри металла с
мерной плотностью, то
и поверхности плотность
ает постепенно падать и
ирается за поверхность
ла (рис. 1). Такое посте-
е падение плотности элек-
ого газа типично для

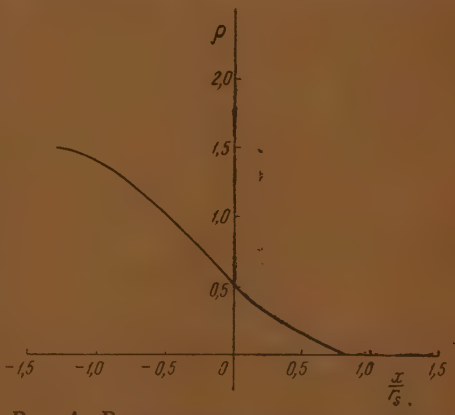


Рис. 1. Распределение плотности электронного газа вблизи поверхности металла

ового эффекта проникновения частиц через потенциальный барьер
нас имеет фундаментальное значение. Вследствие этого эффекта
верхности металла появляется нечто вроде двойного слоя и внутри
лярного слоя (т. е. слоя, в котором происходит спадание плотно-
электронного газа) имеется отличное от нуля электрическое поле
1). Давление $p^{(T)}$ можно представить следующим образом:

$$p^{(T)} = p_e^{(T)} + p_M + p_i; \qquad (2)$$

$p_e^{(T)}$ — давление электронного газа, $p_M = \frac{1}{8\pi} E^2$ — максвелловское
ние электрического поля.

Первые два члена равенства (2) существенно положительны, так ч они не могут обеспечить положительное значение поверхностного н тяжения.

Происхождение третьего члена таково. Действие электрическо поля на совокупность ионов, находящихся в капиллярном слое, мож описать как всестороннее сжатие, вызываемое изотропным давлени p_i. В самом деле, обозначим через ρ_+ плотность положительного эле трического заряда, через φ — потенциал электрического поля. Тог сила, действующая на единицу объема положительного заряда,

$$F = -\rho_+ \nabla\varphi.$$

Так как и ρ_+ и φ зависят только от одной координаты, то ρ_+ мо но рассматривать как функцию от φ. Поэтому, если мы введем

$$p_i = -\int_{\varphi_0}^{\varphi} \rho_+ d\varphi - p_0,$$

где φ_0 — значение потенциала внутри металла, а постоянный член p_0 давление электронного газа внутри металла (этот член вводится д того, чтобы внутри металла выполнялось условие равновесия: $p^{(T)} =$ то (3) можно переписать в виде

$$F = -\nabla p_i.$$

Но из (4) следует, что $p_i < 0$. Таким образом, этот член обеспечив положительное значение поверхностного натяжения. Следователь механизм возникновения поверхностного натяжения нужно представ себе следующим образом. Имеющееся в капиллярном слое электри ское поле, действуя на ионы металла, вызывает сжатие последних, и обусловлено стремление к сокращению свободной поверхности талла. Это сжатие превалирует над растяжением капиллярного сл вызываемого максвелловским давлением и давлением электронного га

Так как давление $p^{(n)}$, нормальное к капиллярному слою, ра (в каждой точке) нулю, то

$$p^{(n)} = p_e^{(n)} - p_M + p_i = 0;$$

$p_e^{(n)}$ — давление электронного газа, нормальное к поверхности метал

Исключая из (6) и (2) p_i и подставляя в (1), получим

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} (p_e^{(n)} - p_e^{(T)})\, dx - 2\int_{-\infty}^{\infty} p_M dx.$$

Отсюда видно, что если бы давление электронного газа было тропным, то поверхностное натяжение оказалось бы отрицательн Значит, в этом случае сжатие капиллярного слоя не смогло бы пр лировать над его растяжением. Анизотропия давления электрон газа непосредственно связана с наличием градиента плотности. теории канонических преобразований квантовой механики вытек что при анизотропном распределении в пространстве координат зотропное распределение будет иметь место и в пространстве имп сов.

Горьковский исследовательский
физико-технич ский институт
Отдел квантовой физики
Горький

Поступил
27. V. 194

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Самойлович. ЖЭТФ. 16, 135. 1946.

ОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ ВЯЗИ С ТЕОРИЕЙ АДСОРБЦИИ НА НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Ф. Ф. Волькенштейн

1. Формулировка задачи

лементарная теория мономолекулярной адсорбции, развитая Лангм [1], исходит из двух предположений:

. Поверхность адсорбента считается энергетически однородной, т. е. ота адсорбции Q предполагается одинаковой по всей поверхности рбента: $Q=$ const.

. Адсорбированные молекулы считаются невзаимодействующими межобой.

от факт, что полученные из опыта изотермы адсорбции в большинслучаев не совпадают с теоретическими изотермами Лангмюра, заляет пересмотреть исходные предположения лангмюровской теории. итие теории возможно прежде всего в двух направлениях:

. Можно отбросить первое упрощающее предположение Лангмюра, анив второе.

. Можно отбросить второе предположение, сохранив первое.

первом направлении мы имеем в настоящее время ряд теоретических т [2]. В них игнорируется взаимодействие между адсорбированными кулами, но учитывается неоднородность поверхности. Эта неоднодость обычно характеризуется функцией распределения $\rho(Q)$:

$$\rho(Q)=\frac{dS}{dQ};$$

. dS — доля поверхности, для которой теплота адсорбции лежит тервале от Q до $Q+dQ$. Задаваясь тем или иным видом функции мы получаем тот или иной вид изотермы $\theta(p)$.

редставляет интерес решение обратной задачи, т. е. нахождение тамматически достаточно простого метода, с помощью которого по ной экспериментально снятой изотерме $\theta=\theta(p)$ можно было бы найти ветствующую функцию распределения $\rho=\rho(Q)$, т. е. определить нередность поверхности. Эта задача недавно была решена С. З. Рогин- [3], которым были найдены простые приближенные формулы, оляющие находить функцию $\rho=\rho(Q)$ по заданной эмпирической ции $\theta=\theta(p)$ и обратно.

етод Рогинского применим лишь для достаточно широких распреде- й, для которых $Q_{max}-Q_{min}\gg kT$, где разность $Q_{max}-Q_{min}$ представ- собой ширину интервала, внутри которого $\rho\neq0$, в то время как вне интервала $\rho=0$ [4].

о втором направлении также имеется ряд расчетных работ [5]. В раэ этого типа поверхность предполагается однородной, но молекулы, бированные на поверхности, считаются взаимодействующими. В имости от закона взаимодействия, т. е. от вида функции $\varphi=\varphi(r)$, ставляющей собой энергию взаимодействия двух молекул, как функрасстояния между ними (в предположении, что силы взаимодействия

центральные), мы получаем тот или иной вид изотермы $\theta=\theta(p)$. Предст ляет интерес найти такой достаточно удобный метод, который позвол бы по экспериментально снятой изотерме $\theta=\theta(p)$ определить вид функц $\varphi=\varphi(r)$ и, наоборот, по заданному закону взаимодействия $\varphi=\varphi(r)$—соотв ствующую ему изотерму $\theta=\theta(p)$. Нахождение соответствующих форм и составляет задачу настоящей работы.

Так как одна и та же изотерма $\theta=\theta(p)$ может быть получена как в р зультате определенного выбора функции распределения $\rho=\rho(Q)$ (п игнорировании взаимодействием молекул), так и в результате опре ленного выбора закона взаимодействия $\varphi=\varphi(r)$ (при игнорировании однородностью поверхности), то экспериментальные изотермы сами себе еще не позволяют однозначно судить о том, какое из двух предпо жений лангмюровской теории должно быть отброшено, а какое сохрани В связи с этим представляет интерес нахождение таких формул, котор связывали бы функцию $\varphi(r)$ с соответствующей ей функцией $\rho(Q)$ и так образом позволили бы определять, какому закону взаимодействия экв валентно (с точки зрения изотерм) то или иное распределение по теплот адсорбции, и наоборот. Нахождение таких формул также входит в зада настоящей работы.

Поставленные здесь задачи относятся к кругу вопросов феномено гической теории адсорбции. В физической теории адсорбции, которая е не построена, функции $\rho(Q)$ и $\varphi(r)$ должны фиксироваться, конечно, сам физической моделью, а не подбираться из вида экспериментальн изотерм.

2. Исходные предположения

Будем считать поверхность адсорбента плоской. Предположим, ч адсорбированные молекулы, которые мы будем предполагать одинаковым равномерно размещены на этой плоскости. Заметим, что при наличии о талкивательных сил между адсорбированными молекулами такое равн мерное размещение соответствует минимуму энергии, т. е. является эне етическим наиболее выгодным размещением. В случае сил притяжен равномерное размещение соответствует возбужденному состоянию: м лекулы в этом случае имеют тенденцию к стягиванию.

Обозначим через l расстояние между поверхностью адсорбента и адсо ционным слоем, а через r —наикратчайшее расстояние между дву соседними адсорбированными молекулами (рис. 1 и 2). Заметим, что имеет порядок диаметра молекул.

Пусть:

θ — степень заполнения поверхности;

N—число адсорбированных молекул (на 1 см²);

N_0—наибольшее число молекул, могущих быть адсорбированны одним кв. сантиметром поверхности адсорбента;

q—количество адсорбированного вещества (на 1 см²);

q_0 —наибольшее количество, могущее быть адсорбированным на 1 см

r—наикратчайшее расстояние между двумя адсорбированными молек лами;

r_0—минимальное расстояние, на которое могут приблизиться д к другу две адсорбированных молекулы.

Между этими величинами существуют следующие очевидные соот шения:

$$\theta=\left(\frac{r_0}{r}\right)^2=\frac{N}{N_0}=\frac{q}{q_0}.$$

Параметр r_0 можно назвать «эффективным диаметром» молекулы.

Предположим далее, что силы взаимодействия между адсорбиров ной молекулой и молекулой адсорбента, а также между двумя адсор

анными молекулами, центральные. Таким образом, исключаются из смотрения случаи, когда взаимодействие зависит от взаимной ориентации молекул, а также случаи, когда силы взаимодействия имеют химическую природу, т. е. обладают способностью насыщаться.

Каждая адсорбированная молекула, сидящая на поверхности адсорбента, взаимодействует, вообще говоря, со всеми молекулами решетки адсорбента и со всеми остальными адсорбированными молекулами. Ее энергия Φ складывается, таким образом, из двух частей:

$$\Phi(l, r) = \Phi_0(l) + \Delta\Phi(r), \tag{2}$$

$\Phi_0(l)$ — энергия взаимодействия с решеткой адсорбента, $\Delta\Phi(r)$ — энергия взаимодействия с остальными адсорбированными молекулами.

Член $\Phi_0(l)$, строго говоря, зависит от положения нашей адсорбированной молекулы относительно узлов решетки адсорбента, т. е. зависит от ее

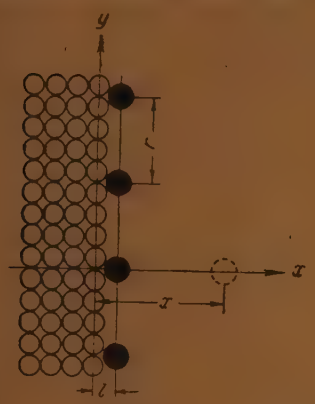


Рис. 1

○ — молекулы адсорбента; ● — адсорбированные молекулы

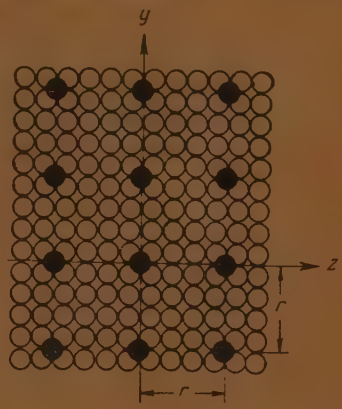


Рис. 2

○ — молекулы адсорбента; ● — адсорбированные молекулы

рдинат y, z (рис. 2), будучи периодической функцией этих координат. , однако, будем пренебрегать этой зависимостью, т. е. будем пренебрегать «неоднородностью» поверхности, обусловленной самой кристаллической структурой адсорбента, считая $\Phi_0(l)$ одинаковой для всех точек рхности.

Член $\Delta\Phi(r)$ имеет вид:

$$\Delta\Phi(r) = \sum_{g_1} \sum_{g_2} \varphi(r_{g_1 g_2}), \tag{3}$$

чем

$$r_{g_1 g_2} = r\sqrt{g_1^2 + g_2^2}, \tag{4}$$

g_1 и g_2 — целые числа. Здесь $\varphi(r)$ — энергия взаимодействия двух адсорированных молекул, находящихся на расстоянии r друг от друга. Задаэту функцию, мы тем самым задаем «закон взаимодействия».

Очевидно, энергия Φ по своей абсолютной величине представляет собой теплоту адсорбции Q, отнесенную к одной молекуле:

$$Q = -\Phi.$$

Действительно, Q выражает собой ту энергию, которую необходимо затить, чтобы удалить одну адсорбированную молекулу за пределы рбционного слоя в бесконечность, если только при этом пренебре-

гать (что мы и будем делать в дальнейшем) той деформацией решетк
тем перераспределением адсорбированных молекул по поверхности адс
бента, которыми сопровождается десорбция каждой отдельной молеку

Мы видим, таким образом, что поверхность, равномерно покрыт
адсорбированными молекулами, взаимодействующими между собой, м
но рассматривать как однородную поверхность с измененным значен
теплоты адсорбции. К теплоте адсорбции $Q_0 = -\Phi_0$, соответствующей с
бодной поверхности, прибавляется член $\Delta Q = -\Delta\Phi$, зависящий от с
пени заполнения, который может быть как положительным, так и от
цательным — в зависимости от того, являются ли силы взаимодейст
между адсорбированными молекулами силами притяжения или сил
отталкивания.

3. О возможном происхождении активационного барьера

Предположим, что одна из адсорбированных молекул выведена из адс
бированного слоя и отведена на расстояние x от поверхности адсорбе
так, как это изображено пунктиром на рис. 1. Предположим, что

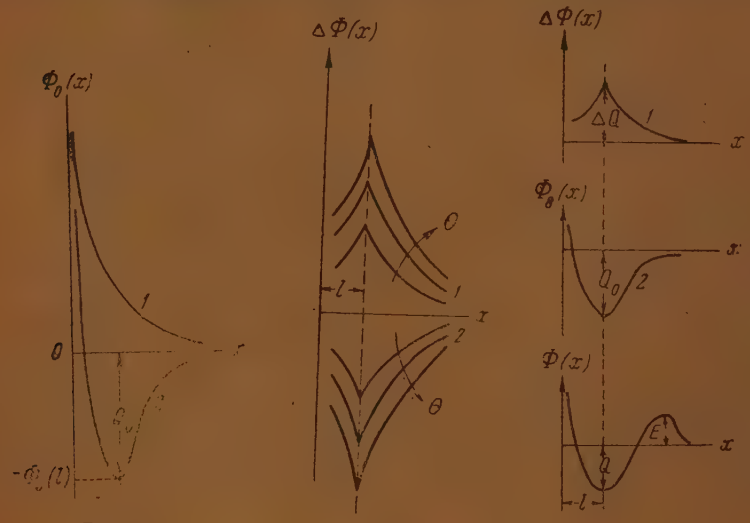


Рис. 3 Рис. 4 Рис. 5

остальные адсорбированные молекулы остаются при этом на своих мест
В этом случае энергия нашей молекулы может быть представлена в та
виде:

$$\Phi(x, r) = \Phi_0(x) + \Delta\Phi(r, x),$$

где $\Phi_0(x)$ — энергия взаимодействия нашей молекулы с решеткой ад
бента, $\Delta\Phi(r, x)$ — энергия взаимодействия нашей молекулы с остальн
молекулами адсорбционного слоя.

Очевидно,

$$\Delta\Phi(r, x) = \sum_{g_1}\sum_{g_2} \varphi(r_{g_1 g_2});$$

$$r_{g_1 g_2} = r\sqrt{g_1^2 + g_2^2 + \left(\frac{x-l}{r}\right)^2}.$$

При $x = l$ выражение (6) превращается в (4), а выражение (5)—в (2).

На рис. 3 изображены два возможных типа зависимости Φ_0 от x. Моно-
ая кривая *1* свидетельствует об отсутствии адсорбции. Случаю адсорб-
соответствует кривая *2*. Адсорбция обусловливается наличием мини-
а на кривой. Значение $x = l$ определяет положение этого минимума.
бина минимума представляет собой теплоту адсорбции Q_0 для однород-
свободной поверхности.

На рис. 4 изображены два возможных типа зависимости $\Delta\Phi$ от x. Если
ы, действующие между адсорбированными молекулами, являются
ми отталкивания, мы получаем вогнутые кривые типа *1*; в случае
притяжения — выпуклые кривые типа *2*. На рисунке изображено се-
ство таких кривых, соответствующих различным значениям параметра
$\frac{r_0}{\sqrt{\theta}}$. Максимум на кривых типа *1* и минимум на кривых типа *2* имеет
о при $x = l$. Высота максимума или глубина минимума тем больше,
меньше r, т. е. чем больше заполнение θ.

При сложении кривой типа *1* (с рис. 3) с кривой типа *2* (с рис. 4) (эти
вые еще раз изображены на рис. 5) мы можем получить кривую, пере-
ющую ось абсцисс (кривая *3* на рис. 5):
д потенциальной ямой вырастает потен-
льный барьер.

Таким образом, активационный барьер мо-
появиться в результате взаимодействия
ду адсорбированными молекулами, если
ы взаимодействия отталкивательные. Такова
можная природа активационного барьера,
никающего у поверхности адсорбента.

Высота барьера, представляющая собой
гию активации E, растет по мере умень-
ия параметра r, т. е. по мере заполнения
рхности. Глубина потенциальной ямы,
ставляющая собой теплоту адсорбции Q,
этом уменьшается. Таким образом, с из-
нием количества адсорбированных молекул
Q изменяются антибатно.

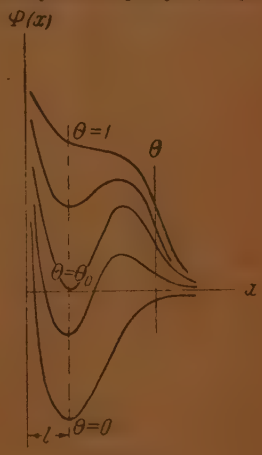


Рис. 6

На рис. 6 изображены кривые $\Phi(x)$ для раз-
θ. При некотором значении $\theta = \theta_0$ кривая
имеет своей касательной в точке мини-
а ось абсцисс. Таким образом, θ_0 есть корень уравнения

$$Q_0 + \Delta Q(\theta) = 0.$$

$\theta < \theta_0$ теплота адсорбции положительна ($Q > 0$); при $\theta > \theta_0$ она ста-
ится отрицательной ($Q < 0$). Адсорбция, тем не менее, продолжается
и отрицательных Q и прекращается лишь тогда, когда θ достигает
ения $\theta = 1$, что соответствует исчезновению минимума на кривой
). Исчезновение минимума является тем условием, из которого опре-
ется параметр N_0 или r_0. Значение $\theta = 1$ еще отнюдь не есть свидетель-
полного покрытия поверхности, но может рассматриваться как тако-
если молекулам приписать вместо истинного диаметра некоторый эф-
тивный диаметр r_0.

4. Определение изотерм, соответствующих заданному закону взаимодействия

Предположим, что адсорбционный слой находится в равновесии с га-
ой фазой. Обозначим через n_1 число адсорбируемых, а через n_2 — число
рбируемых молекул за 1 сек. с 1 см² поверхности адсорбента. Очевидно,

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= \alpha \frac{pN_0}{\sqrt{mkT}} (1-\theta)\, \sigma e^{-\frac{E(0)}{kT}}, \\ n_2 &= N_0 \theta \nu e^{-\frac{Q_0 + \Delta Q(\theta) + E(\theta)}{kT}}, \end{aligned}\right\}$$

где $\sigma = {}^1/_4 \pi r_0^2$ — «эффективная площадь» одной молекулы, m — масса мол кулы.

Здесь коэффициент отражения α мы будем считать равным единиц Это значит, что каждая газовая молекула, падающая на поверхность адсо бента, прилипает к ней. Коэффициент ν — «частоту колебаний» адсорб рованной молекулы — мы будем считать независящим от степени заполн ния θ. Иначе говоря, мы будем пренебрегать влиянием взаимодейств на значение этого коэффициента.

Выражения (7) отличаются от соответствующих выражений лангм ровской теории, во-первых, наличием активационного множителя $e^{-\frac{E(\theta)}{kT}}$ а во-вторых, наличием множителя $e^{-\frac{\Delta Q(\theta)}{kT}}$. Оба эти множителя появляют здесь вследствие учета взаимодействия. Они характеризуют переход потенциальной кривой *2* к потенциальной кривой *3* на рис. 6. Этим пер ходом собственно и исчерпывается в рамках нашей модели учет взаимоде ствия.

Из условия равновесия

$$n_1 = n_2$$

мы получаем

$$\frac{\sigma}{\nu} \cdot \frac{p}{\sqrt{mkT}} \cdot e^{\frac{Q_0}{kT}} \left(\frac{1-\theta}{\theta}\right) = e^{-\frac{\Delta Q(\theta)}{kT}},$$

или

$$\Delta Q(\theta) + a \ln \frac{1-\theta}{\theta} = a \ln \frac{b}{p}, \qquad (8)$$

где

$$a = kT, \qquad b = \frac{\nu}{\sigma} \sqrt{mkT} \cdot e^{-\frac{Q_0}{kT}}.$$

Формула (8) позволяет определить вид изотермы по заданному зако взаимодействия $\varphi(r)$. Действительно, согласно (1):

$$\Delta Q(\theta) = -\Delta\Phi(r)\Big|_{r=\frac{r_0}{\sqrt{\theta}}}. \qquad (9)$$

Подставляя (9) в (8), мы можем переписать формулу (8) так:

$$a \ln \frac{1-\theta}{\theta} - \Delta\Phi\left(\frac{r_0}{\sqrt{\theta}}\right) = a \ln \frac{b}{p}. \qquad (1$$

Решая это уравнение относительно θ, мы получаем уравнение искомо изотермы:

$$\theta = \theta(p).$$

Заметим, что каков бы ни был закон взаимодействия, мы имеем всег

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_0 \quad \text{при} \quad \theta = 1, \quad \text{т. е.} \quad r = r_0,$$
$$\Delta\Phi = 0 \quad \text{при} \quad \theta = 0, \quad \text{т. е.} \quad r = \infty,$$

причем $\Delta\Phi_0$ может быть как положительным, так и отрицательным:

$\Delta\Phi_0 > 0$ в случае сил отражения,
$\Delta\Phi_0 < 0$ в случае сил притяжения.

роме того, функцию $\Delta\Phi(r)$ можем считать монотонной функцией от r. так, при изменении θ от $\theta = 0$ до $\theta = 1$ второй член, стоящий в левой части равнения (10), монотонно меняется от 0 до $\Delta\Phi_0$, в то время как первый ен монотонно меняется от $+\infty$ до $-\infty$. Таким образом, в области «очень абых», а также в области «очень сильных» заполнений (т. е. при $\theta \approx 0$ $\theta \approx 1$) мы можем пренебречь вторым членом по сравнению с первым. о дает

$$\ln \frac{1-\theta}{\theta} = \ln \frac{b}{p}$$

и

$$\frac{p}{b} \cdot \frac{1-\theta}{\theta} = 1.$$

ы получаем изотерму Лангмюра. В области «средних» заполнений, когда

$$\ln \frac{1-\theta}{\theta} \approx 0, \quad \text{т. е. } \theta \approx \frac{1}{1+e} \approx 0{,}3,$$

оборот, мы можем пренебречь первым членом по сравнению со вторым. о дает

$$\Delta\Phi\left(\frac{r_0}{\sqrt{\theta}}\right) = a \ln \frac{p}{b}. \tag{11}$$

бопытно, что изотерма (10) обращается в лангмюровскую не только и малых заполнениях, что естественно, но и при достаточно больших полнениях, в области, близкой к насыщению, где закон взаимодействия овь оказывается завуалированным. Закон взаимодействия отражается шь на средней части изотермы. Область «средних» заполнений, для торой справедлива формула (11), определяется условием

$$\left|\Delta\Phi\left(\frac{r_0}{\sqrt{\theta}}\right)\right| \gg \left|\ln \frac{1-\theta}{\theta}\right|. \tag{12}$$

Определим, в качестве примера, изотермы, соответствующие с т е п н о м у закону взаимодействия:

$$\varphi(r) = \frac{\alpha}{r^\beta}, \tag{13}$$

$\alpha > 0$ в случае сил отталкивания,
$\alpha < 0$ в случае сил притяжения.

Согласно (3):

$$\Delta\Phi(r) = \frac{\alpha}{r^\beta} M, \tag{14}$$

M—коэффициент типа Маделунга:

$$M = \sum_{g_1} \sum_{g_2} (g_1^2 + g_2^2)^{-\frac{\beta}{2}}.$$

Подставляя (14) в (11), получим

$$\frac{\alpha M}{r_0^\beta} \theta^{\frac{\beta}{2}} = a \ln \frac{p}{b}$$

или

$$\theta = c \left(\ln \frac{p}{b}\right)^n, \tag{15}$$

где

$$c = \left(\frac{\sigma}{\alpha M}\right)^{\frac{2}{\beta}} r_0^2, \qquad n = \frac{2}{\beta}.$$

Заметим, что вместо изотермы (15) Темкин [2] для степенного закона взаимодействия (13) получил изотерму Вильямса:

$$\ln \frac{p}{\theta} = c_1\theta + c_2.$$

Можно показать (см. приложение), что в случае степенного закона взаимодействия изотерма Вильямса вытекает из общей формулы (10) как частный случай.

В качестве другого примера определим изотермы, соответствующие экспоненциальному закону взаимодействия:

$$\varphi(r) = \alpha e^{-\beta r}, \tag{16}$$

где опять-таки

$\alpha < 0$ в случае сил отталкивания,

$\alpha > 0$ в случае сил притяжения.

Считая взаимодействующими лишь непосредственно соседние молекулы, т. е. сохраняя в сумме (3) только те члены, для которых $g^2_1 + g^2_2 = 1$, и пренебрегая всеми остальными, мы будем иметь

$$\Delta\Phi(r) = 4\alpha e^{-\beta r}.$$

Подставляя это выражение в формулу (11), получим

$$4\alpha e^{-\frac{\beta r_0}{\sqrt{\theta}}} = a \ln \frac{p}{b},$$

или

$$\theta = \frac{c_1}{\left(c_2 - \ln \ln \frac{p}{b}\right)^2}, \tag{17}$$

где

$$c_1 = \frac{1}{(\beta r_0)^2}, \quad c_2 = \ln \frac{4\alpha}{a}.$$

5. Определение закона взаимодействия из экспериментальных изотерм

Формула (8) служила нам в предыдущем разделе для определения изотерм по заданному закону взаимодействия. Ею можно воспользоваться также и для решения обратной задачи: для определения закона взаимодействия, соответствующего заданному виду изотермы.

Пусть мы имеем эмпирическое уравнение изотермы

$$\theta = \theta(p).$$

Решая это уравнение относительно p, будем иметь

$$p = p(\theta). \tag{18}$$

Подставляя (18) в (8), находим

$$\Delta Q(\theta) = a \ln \frac{b}{p(\theta)} - a \ln \frac{1-\theta}{\theta}. \tag{19}$$

бласти «средних заполнений», т. е. для тех значений θ, для которых

$$\ln \frac{b}{p(\theta)} \gg \ln \frac{1-\theta}{\theta}, \tag{20}$$

учаем

$$\Delta Q(\theta) = a \ln \frac{b}{p(\theta)},$$

, на основании (9):

$$\Delta\Phi(r) = a \ln \frac{p\left(\frac{r_0^2}{r^2}\right)}{b}. \tag{21}$$

и есть искомая формула, позволяющая совершать переход от функции к функции $\Delta\Phi(r)$.

Рассмотрим в качестве примера изотерму Фрейндлиха:

$$\theta = \frac{1}{A} p^{1/n}.$$

юда:

$$p = (A\theta)^n.$$

Подставляя это выражение в (21), предварительно заменив в нем θез $(\frac{r_0}{r})^2$, получим:

$$\Delta\Phi(r) = \alpha_1 - \alpha_2 \ln\left(\frac{r}{r_0}\right), \tag{22}$$

$$\alpha_1 = a \ln \frac{A^n}{b}, \quad \alpha_2 = 2an.$$

ков закон взаимодействия, приводящий к изотерме Фрейндлиха, в предложении, что поверхность адсорбента однородна и что отклонение йндлиховской изотермы от лангмюровской цеом обусловлено взаимодействием молекул. Мы учаем силы отталкивания, спадающие с расшением по логарифмическому закону. Зависить $\Delta\Phi$ от r для разных n [согласно формуле] схематически изображена на рис. 7. Заметим раз, что формула (22) справедлива лишь при овии (20), т. е. при не слишком малых и не шком больших r.

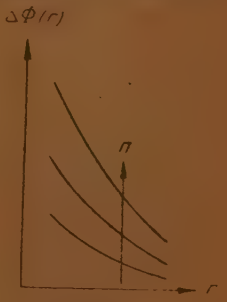


Рис. 7

В качестве другого примера рассмотрим логамическую изотерму

$$\theta = \frac{1}{A} \ln \frac{p}{B}. \tag{23}$$

юда

$$p = Be^{A\theta}.$$

Полагая здесь $\theta = \left(\frac{r_0}{r}\right)^2$ и подставляя в (21), находим:

$$\Delta\Phi(r) = \alpha_1 + \frac{\alpha_2}{r^2}, \tag{24}$$

$$\alpha_1 = a \ln \frac{B}{b}, \quad \alpha_2 = Ar_0^2.$$

Мы получаем квадратичный закон взаимодействия, соответствующий от-
талкиванию при $p > B$ (ибо в этом случае $A > 0$) и притяжению — при
$p < B$ (ибо в этом случае $A < 0$). Формулы (24) и (23) находятся в согла-
сии с формулами предыдущего раздела.

6. Определение закона взаимодействия по заданной функции распределения и обратно

Представим себе, что поверхность адсорбента энергетически неодно-
родна. Будем характеризовать эту неоднородность функцией распреде-
ления $\rho(Q)$. Если молекулы считать невзаимодействующими, а распреде-
ление достаточно широким (по сравнению с kT), то изотерма $\theta(p)$ може
быть легко вычислена по заданной функции распределения $\rho(Q)$ с помощь
формулы Рогинского [3]

$$\theta(p) = \int_{kT \ln \frac{b_0}{p}}^{Q_{max}} \rho(Q)\, dQ, \tag{25}$$

где

$$b_0 = \frac{\nu}{\tau} \sqrt{mkT}. \tag{26}$$

Обратная задача, т. е. нахождение функции распределения $\rho(Q)$ п
заданной изотерме $\theta(p)$, решается с помощью формулы

$$\rho(Q) = \left[\frac{p}{kT} \cdot \frac{d\theta(p)}{dp}\right]_{p = b_0 e^{-\frac{Q}{kT}}}. \tag{27}$$

Заметим, что одна и та же изотерма может быть получена, с одной сторо-
ны, как результат учета неоднородности при игнорировании взаимодейств
ем, с другой стороны—как результат учета взаимодействия при игнориро
вании неоднородностью. Таким образом, для каждой функции распределе
ния $\rho(Q)$ существует некий, эквивалентный ей с точки зрения изотерм
закон взаимодействия $\varphi(r)$, и обратно. Установим связь между функциям
$\rho(Q)$ и $\varphi(r)$. Отыщем формулы, которые позволили бы совершать перехо
от заданного распределения $\rho(Q)$ к соответствующему закону взаимодей
ствия $\varphi(r)$, и обратный переход — от заданного закона взаимодействия $\varphi(r$
к соответствующей функции распределения $\rho(Q)$.

Обратимся сперва к решению прямой задачи: определению закон
взаимодействия $\varphi(r)$ по заданному распределению $\rho(Q)$. Для этог
воспользуемся формулой (25).

На основании (1) и (11) мы имеем:

$$\left.\begin{aligned} \theta &= \left(\frac{r_0}{r}\right)^2, \\ \Delta\Phi &= kT \ln \frac{p}{b} = Q_0 - kT \ln \frac{b_0}{p}, \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

где

$$b = b_0 e^{-\frac{Q_0}{kT}}.$$

Подставляя (28) в (25), находим:

$$\left(\frac{r_0}{r}\right)^2 = \int_{Q_0 - \Delta\Phi}^{Q_{max}} \rho(Q)\, dQ. \tag{29}$$

Правая часть выражения (29) представляет собой некую функцию от Ф. Решая уравнение (29) относительно $\Delta\Phi$, мы получаем $\Delta\Phi$ как функцию r, т. е. интересующий нас закон взаимодействия:

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi(r).$$

Определим в качестве примера закон взаимодействия, соответствующий равномерному распределению:

$$\rho(Q) = H. \tag{30}$$

Подставляя (30) под знак интеграла (29), производя интегрирование и подставляя пределы, получим

$$\left(\frac{r_0}{r}\right)^2 = -HQ_{\max} - H(Q_0 - \Delta\Phi),$$

откуда

$$\Delta\Phi = \alpha_1 + \frac{\alpha_2}{r^2}, \tag{31}$$

$$\alpha_1 = Q_0 - Q_{\max}, \quad \alpha_2 = \frac{r_0^2}{H}.$$

Обратимся теперь к решению обратной задачи: определению функции распределения $\rho(Q)$ по заданному закону взаимодействия $\varphi(r)$. Для этого воспользуемся формулой (27), которую перепишем так:

$$\rho(Q) = \left[\frac{d\theta}{d\left(kT\ln\frac{b_0}{p}\right)}\right]_{kT\ln\frac{b_0}{p} = Q}.$$

Подставляя сюда (28):

$$\rho(Q) = -\left[\frac{d\left(\frac{r_0}{r}\right)^2}{d(Q_0 - \Delta\Phi)}\right]_{Q_0 - \Delta\Phi = Q},$$

или

$$\rho(Q) = -2r_0^2\left[\frac{1}{r^3(\Delta\Phi)} \cdot \frac{dr(\Delta\Phi)}{d\Delta\Phi}\right]_{\Delta\Phi = Q_0 - Q}. \tag{32}$$

Если функция $r = r(\Delta\Phi)$ может считаться заданной, коль скоро задан закон взаимодействия, т. е. функция $\Delta\Phi = \Delta\Phi(r)$.

В качестве примера определим распределение, соответствующее степенному закону взаимодействия (13); мы имеем:

$$\Delta\Phi = \frac{\alpha}{r^\beta} \cdot M,$$

откуда

$$r = \left(\frac{\alpha M}{\Delta\Phi}\right)^{\frac{1}{\beta}}.$$

В этом случае (32) дает

$$\rho(Q) = \frac{2r_0^2}{\beta(\alpha M)^{2/\beta}}\left[\Delta\Phi^{\frac{2}{\beta}-1}\right]_{\Delta\Phi = Q_0 - Q},$$

или

$$\rho(Q) = H(Q_0 - Q)^n. \tag{33}$$

где

$$H = \frac{2\,{}^{2}_{0}}{\beta\,(\alpha M)^{2/\beta}}, \qquad n = \frac{2}{\beta} - 1.$$

В таблице, приводимой ниже, выписаны различные законы распреде ления, соответствующие законы взаимодействия, вычисленные по формул (29), и соответствующие изотермы, вычисленные по формуле (25) или (11)

Физический смысл законов взаимодействия, выписанных во второ столбце таблицы, остается, конечно, неясным, так же, впрочем, как остаетс неясным физический смысл выписанных в первом столбце функций распре деления, которыми обычно оперируют в теории неоднородных поверхно стей. Задача настоящей работы ограничивается лишь установлением фор мальной связи между функциями $\rho(Q)$ и $\varphi(r)$. Вопрос о том, каково физи ческое происхождение тех или иных функций распределения и тех или иных законов взаимодействия, представляет собой задачу физической тео рии адсорбции, решение которой позволит в каждом конкретном случае сделать выбор между двумя альтернативными гипотезами (неоднородная поверхность при отсутствии взаимодействия или однородная поверхность при наличии взаимодействия), остающимися равноправными в рамках фено менологической теории.

Заметим, что, полагая в гиперболическом распределении (третья строч ка таблицы) коэффициент H достаточно большим (т. е. β достаточно ма лым), мы можем написать для соответствующего закона взаимодействия

$$\Delta\Phi = \alpha_1 - \alpha_2 e^{-\frac{\beta}{r^2}} \approx \beta_1 + \frac{\beta_2}{r^2},$$

где

$$\beta_1 = \alpha_1 - \alpha_2 = Q_0 - Q_{\max}, \qquad \beta_2 = \beta = \frac{r_0^2}{H}.$$

Полагая в экспоненциальном законе распределения (четвертая строчк таблицы) коэффициент H достаточно большим (т. е. α_2 достаточно малым) мы можем написать для закона взаимодействия, соответствующего этом распределению:

$$\Delta\Phi = \alpha_0 \ln\left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{r^2}\right) \approx \gamma_1 + \frac{\gamma_0}{r^2},$$

где

$$\gamma_1 = \alpha_0 \ln \alpha_1 = Q_0 - Q_{\max}, \quad \gamma_2 = \frac{\alpha_0 \cdot \alpha_2}{\alpha_1} = \frac{r_0^2}{H} e^{cQ_0}.$$

Мы видим (и это довольно любопытное обстоятельство), что равномерно гиперболическое и экспоненциальное распределения приводят (при доста точно больших H) в точности к одному и тому же квадратичному закон взаимодействия.

7. Связь между дифференциальной теплотой адсорбции, как функци заполнения, и законом взаимодействия

Возвратимся к исходному уравнению (2), которое перепишем так:

$$Q = Q_0 + \Delta Q, \tag{3}$$

где

$Q = -\Phi$ — дифференциальная теплота адсорбции для однородной повер ности при учете взаимодействия (отнесенная к одной молекуле)

$Q_0 = \Phi_0$ — дифференциальная теплота для однородной свободной повер ности, т. е. при отсутствии взаимодействия (так же отнесенна к одной молекуле);

	$\rho = H(Q_{max} - Q)^n$, где $n \neq -1$	$\Delta\Phi = \alpha_1 + \frac{\alpha_2}{r^\beta}$, где $\begin{cases} \alpha_1 = Q_0 - Q_{max} \\ \alpha_2 = \left[\frac{n+1}{H} r_0^2\right]^{\frac{1}{n+1}} \\ \beta = \frac{2}{n+1} \end{cases}$	$\theta = (c_1 \ln p - c_2)^m$, где $\begin{cases} c_1 = \left(\frac{H}{n+1}\right)^{\frac{1}{n+1}} kT = \frac{kT}{\alpha_2} r_0^\beta \\ c_2 = \left(\frac{H}{n+1}\right)^{\frac{1}{n+1}} kT \ln\left(b_0 e^{\frac{Q_{max}}{kT}}\right) = \frac{\alpha_1 + r_0^\beta kT \ln b_0 e^{-\frac{Q_0}{kT}}}{\alpha_2} \\ m = n + 1 = \frac{2}{\beta} \end{cases}$
II	Равномерное распределение (частный случай степенного: $n = 0$): $\rho = H$	$\Delta\Phi = \alpha_1 + \frac{\alpha_2}{r^2}$ где $\begin{cases} \alpha_1 = Q_0 - Q_{max} \\ \alpha_2 = \frac{r_0^2}{H} \end{cases}$	$\theta = c_1 \ln p - c_2$ где $\begin{cases} c_1 = HkT = \frac{kT}{\alpha_2} r_0^2 \\ c_2 = HkT \ln b_0 e^{\frac{Q_{max}}{kT}} = \frac{\alpha_1 + r_0^2 kT \ln b_0 e^{-\frac{Q_0}{kT}}}{\alpha_2} \end{cases}$
III	Гиперболическое распределение: $\rho = \frac{H}{Q}$	$\Delta\Phi = \alpha_1 - \alpha_2 e^{-\frac{\beta}{r^2}}$ где $\begin{cases} \alpha_1 = Q_0 \\ \alpha_2 = Q_{max} \\ \beta = \frac{r_0^2}{H} \end{cases}$	$\theta = c_1 - c_2 \ln\left(kT \ln \frac{b_0}{p}\right)$ где $\begin{cases} c_1 = H \ln Q_{max} = \frac{r_0^2}{\beta} \ln \alpha_2 \\ c_2 = H = \frac{r_0^2}{\beta} \end{cases}$
IV	Экспоненциальное распределение: $\rho = He^{-cQ}$	$\Delta\Phi = \alpha_0 \ln\left(\alpha_1 + \frac{\alpha_2}{r^2}\right)$ где $\begin{cases} \alpha_0 = \frac{1}{c} \\ \alpha_1 = e^{-c(Q_{max} - Q_0)} \\ \alpha_2 = \frac{cr_0^2}{H} e^{cQ_0} \end{cases}$	$\theta = c_1 p^{\frac{1}{m}} - c_2$ где $\begin{cases} c_1 = \frac{H}{cb_0^{ckT}} = \frac{r_0^2}{\alpha_2 b_0^{\frac{kT}{\alpha_0}} e^{-\frac{Q_0}{\alpha_0}}} \\ c_2 = \frac{H}{c} e^{-cQ_{max}} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} r_0^2 \\ m = \frac{1}{ckT} = \frac{\alpha_0}{kT} \end{cases}$

$\Delta Q = -\Delta\Phi$ — добавка к дифференциальной теплоте, вызванная учетом взаимодействия.

Наличие члена ΔQ в выражении (34) приводит к зависимости Q от степени заполнения θ. Вид этой зависимости определяется видом функции $\varphi(r)$, т. е. законом взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом. Действительно, на основании (10) мы можем переписать (34) следующим образом:

$$Q = Q_0 - \Delta\Phi\left(\frac{r_0}{\sqrt{\theta}}\right). \tag{35}$$

Так, например, в случае степенного закона взаимодействия (13) мы имеем, согласно (14):

$$Q(\theta) = Q_0 - \frac{\alpha M}{r_0^{\beta}}\theta^{\beta/2}.$$

Сюда относится ван-дер-ваальсовское взаимодействие ($\alpha > 0$, $\beta = 6$), кулоновское взаимодействие ($\alpha < 0$, $\beta = 1$), случай параллельно ориентированных диполей ($\alpha > 0$, $\beta = 3$) и др.

Кривые $Q = Q(\theta)$ для разных α и β схематически изображены на рис. 8. При $\alpha = 0$, что соответствует отсутствию взаимодействия, мы имеем горизонтальную прямую $Q_0 Q_0$. При $\alpha < 0$, т. е. в случае притяжения, кривая $Q = Q(\theta)$ лежит н а д прямой $Q_0 Q_0$; при $\alpha > 0$, т. е. в случае отталкивания, — п о д прямой $Q_0\ Q_0$. Действительно, когда адсорбированные молекулы притягивают друг друга, отрыв каждой адсорбированной молекулы затрудняется наличием у нее соседей и, следовательно, дифференциальная теплота должна возрастать при заполнении поверхности; если же между молекулами действуют силы отталкивания, то дифференциальная теплота должна падать по мере заполнения поверхности, ибо наличие у адсорбированной молекулы соседей приводит в этом случае к ее выталкиванию из адсорбированного слоя. Пересечение кривой $Q = Q(\theta)$ с осью абсцисс на рис. 8 (что возможно при $\alpha > 0$) соответствует на рис. 6 перемещению минимума кривой $\Phi = \Phi(x)$ из области отрицательных в область положительных Φ. Наличие перегиба на кривой $Q = Q(\theta)$, наблюдающееся иногда на опыте, свидетельствует в рамках принятой модели о перемене закона взаимодействия при переходе от малых r к большим r (например, перемена показателя β в степенном законе (13)). Наличие максимума или минимума свидетельствует о превращении сил притяжения в силы отталкивания, и наоборот (перемена знака у коэффициента α в степенном законе взаимодействия (13)).

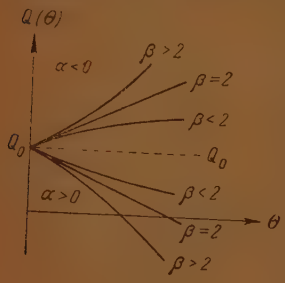


Рис. 8

Заметим, что формула (35) вполне соответствует формуле для дифференциальной теплоты адсорбции, получающейся в теории неоднородных поверхностей. В методе Рогинского дифференциальная теплота определяется как то значение Q, которое соответствует значению $\theta = \frac{1}{2}$ в формуле Ленгмюра:

$$\theta = \frac{1}{\frac{b_0}{p} e^{\frac{Q}{kT}} + 1}.$$

Следовательно,

$$Q = kT \ln \frac{b_0}{p}. \tag{36}$$

имеет место для области «средних заполнений». Наша формула (35) падает с формулой Рогинского (36), в чем легко убедиться, приняв во мание, что

$$b = b_0 e^{-\frac{Q_0}{kT}},$$

одставив (11) в (35):

$$Q = Q_0 - kT \ln \frac{p}{b} = kT \ln \frac{b_0}{p}.$$

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность чл.-корр. СССР С. З. Рогинскому за интерес, проявленный им при выпол- ии настоящей работы.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
9. IV. 1946

ПРИЛОЖЕНИЕ

случае степенного закона взаимодействия (13) общая формула (10) сновании (14) принимает вид:

$$a \ln \frac{1-\theta}{\theta} - \frac{\alpha M}{r_0^\beta} \theta^{\beta/2} = a \ln \frac{b}{p}.$$

ласти малых заполнений, т. е. при

$$\theta \ll 1, \tag{a}$$

ает

$$\theta = \left(c \ln b \frac{p}{\theta}\right)^{2/\beta}$$

$$\theta = c^{2/\beta} \left(\ln b + \ln \frac{p}{\theta}\right)^{2/\beta}, \tag{b}$$

$$c = \frac{a r_0^\beta}{\alpha M}.$$

сли при этом считать

$$\ln b \gg \ln \frac{p}{\theta},$$

значает:

$$\theta \gg \frac{p}{b}, \tag{c}$$

есто (b) мы будем иметь

$$\theta = (c \ln b)^{2/\beta} \left(1 + \frac{2}{\beta} \frac{\ln \frac{p}{\theta}}{\ln b}\right),$$

$$\ln \frac{p}{\theta} = c_1 \theta + c_2, \tag{d}$$

$$c_1 = \frac{\beta}{2} \frac{1}{c^{2/\beta}} (\ln b)^{1-\frac{2}{\beta}} = \frac{\beta}{2 r_0^2} \left(\frac{\alpha M}{kT}\right)^{2/\beta} \left[\ln \left(\frac{\nu}{\sigma} \sqrt{mkT} \cdot e^{-\frac{Q_0}{kT}}\right)\right]^{1-\frac{2}{\beta}},$$

$$c_2 = -\frac{5}{2}\ln b = -\frac{5}{2}\ln\left(\frac{2}{5}\sqrt{\pi kT}\cdot e^{-\frac{Q_0}{kT}}\right).$$

Изотерма (d) представляет собой известную изотерму Вильямса, вы-
донную также Темкиным [3], который исходил из того же степенного
кона взаимодействия (13), но пользовался иной моделью. Формула Т
кина отличается от формулы (d) лишь значениями коэффициентов c_1 и
Условия (a) и (c), при которых изотерма (16) превращается в изотер
Вильямса, могут быть расшифрованы так

$$\frac{p}{b} \ll \left[e\left(\ln b - \ln\frac{p}{\theta}\right)\right]^{-2/3} \approx (e\ln b)^{2/3} \ll 1.$$

Это имеет место при достаточно малых давлениях, если при э
силы взаимодействия достаточно велики, т. е. c достаточно мало.

ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **40**, 1361, 1918.
2. Тэйлор и Джонс, Журн. физ. хим. **6**, 181, 1936;
   Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **40**, 1403, 1918;
   Zeldowitsch, Acta physicochimica URSS **1**, 961, 1935;
   Темкин, Журн. физ. хим. **15**, 296, 1941.
3. Рогинский, ДАН, **45**, 61, 66, 194, 206, 1944; Acta physicochimica U
   20, 227, 1945.
4. Roginsky and Todes, Acta physicochimica URSS, **21**, 519, 1946.
5. Фрумкин, Труды Хим. ин-та им. Карпова, вып. 4, стр. 56, 1925.
   Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2798, 1932.
   Langmuir, Phys. Rev. **44**, 423, 1933.
   Лангмюр, Журн. физ. хим. **6**, 161, 1935.
   Wang, Proc. R. Soc., A. **161**, 127, 1937.
   Wang, Proc. Cambr. Phil. Soc. **34**, 233, 412, 1938.
   Chang, Proc. Cambr. Phil. Soc. **34**, 224, 1938.
   Roberts, Proc. R. Soc. A. **161**, 141, 1937.
   Roberts, Proc. Cambr. Phil. Soc. **34**, 399, 1938.
   Кобозев и Гольдфельд, Журн. физ. хим. **10**, 612, 1937.
   Темкин, loc. cit.

ЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА АДСОРБЦИЮ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

Е. Н. Гапон

Изучению влияния растворителя на адсорбцию растворенного веще- посвящено сравнительно небольшое количество работ. С теоретиче- й стороны вопрос не рассматривался вовсе. Влияние природы раство- еля на адсорбцию растворенного вещества вообще может определяться ом факторов: адсорбцией растворителя, различной ориентацией мо- ул в адсорбированном состоянии, различным молекулярным состоя- м растворенного вещества в растворе и др. Так, например, различие сорбируемости органических кислот жирного ряда силикагелем из не- ярных растворителей (четыреххлористый углерод, бензол, бензин .) и из воды объясняется различным строением адсорбционного слоя Адсорбция основных красок силикагелем сильно выражена только неполярного растворителя — тетралина [2]. Неадсорбируемость краски растворов в воде, спирте и других полярных растворителях объясня- сильной адсорбцией молекул растворителя силикагелем.

Однако в некоторых случаях вопрос о влиянии растворителя на адсорб- растворенного вещества допускает точную термодинамическую трак- ку, если растворители не смешиваются друг с другом.

1

Мы рассмотрим адсорбцию растворенного вещества (X) из различных творителей (A, B, C и т. д.), не смешивающихся между собой, данным рбентом. Растворенное вещество — неэлектролит.

Характеристика систем

1. Молекулы растворенного вещества во всех растворителях являются тными.
2. Растворители абсолютно не растворимы друг в друге.
3. Растворители абсолютно не поглощаются адсорбентом.
4. Адсорбированный слой мономолекулярен.
5. Характер ориентации молекул в адсорбированном слое не зависит природы растворителя.
6. Адсорбционный процесс подчиняется уравнению Ленгмюра.

Представим себе следующую систему

$^{(')}$	$^{(1)}$	$^{(2)}$	$^{(2)}$
сорбент + X	X в A	X в B	адсорбент + X

Введем следующие обозначения:

N_1, N_2—молярные доли компонента X в A и, соответственно, в B;
f_1, f_2—коэффициенты активности компонента X в растворителях A, B;
θ_1, θ_2—степень заполнения поверхности адсорбента компонентом X раствора в A и, соответственно, B;
U_1, U_2—адсорбционные потенциалы компонента X.

Равновесие растворенного вещества между фазами определяется трем независимыми уравнениями:

$$\theta_1 = \frac{b_1 \cdot e^{\frac{U_1}{RT}} \cdot f_1 N_1}{1 + b_1 \cdot e^{\frac{U_1}{RT}} \cdot f_1 N_1}; \quad (6)$$

$$\theta_2 = \frac{b_2 \cdot e^{\frac{U_2}{RT}} \cdot f_2 N_2}{1 + b_2 \cdot e^{\frac{U_2}{RT}} \cdot f_2 N_2}; \quad (7)$$

$$\frac{f_1 N_1}{f_2 N_2} = l_{12}, \quad (8)$$

где l_{12}—коэффициент распределения компонента X между растворит лями A и B. Химические потенциалы адсорбированного компонента выражаются уравнениями

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln \theta_1, \quad (9)$$

$$\mu_2 = \mu_0 + RT \ln \theta_2, \quad (10)$$

и в состоянии равновесия

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (11)$$

Отсюда следует, что

$$\theta_1 = \theta_2. \quad (12)$$

и, следовательно,

$$\frac{f_1 N_1}{f_2 N_2} = \frac{b_2}{b_1} e^{\frac{U_2 - U_1}{RT}} = l_{12}. \quad (13)$$

Дифференцируя уравнение (8), находим

$$\frac{d \ln l_{12}}{dT} = \frac{U_1 - U_2}{RT^2}. \quad (14)$$

Как было показано мною [3],

$$\frac{d \ln l_{12}}{dT} = \frac{Q_1 - Q_2}{RT^2}, \quad (10)$$

где Q_1, Q_2 — теплоты растворения компонента X в обоих растворителя Более точный вывод уравнения (10) дан Гугенгеймом [4]:

$$\frac{d \ln l_{12}}{dT} = \frac{L^0_{12}}{RT^2}, \quad (11)$$

где L^0_{12} — молярная теплота переноса компонента X из бесконечно ра бавленного раствора в растворителе B в бесконечно разбавленный р створ в растворителе A. Уравнение (11) можно представить и в следу щем виде (4):

$$\frac{d \ln \frac{N_1}{N_2}}{dT} = \frac{L_{12}}{RT^2}, \quad (12)$$

где L_{12}—молярная теплота переноса компонента X из данного раствор в растворителе B в данный раствор в растворителе A, находящиеся в ра новесии друг с другом в отношении компонента X. Таким образом,

$$L^0_{12} = Q^0_1 - Q^0_2, \quad (13)$$

$$L_{12} = Q_1 - Q_2, \quad (14)$$

Q^0_1, Q^0_2—теплоты растворения компонента X в бесконечно разбавлен-
х растворах в растворителях A и B, Q_1, Q_2— теплоты растворения в
творах данной концентрации.

Сравнивая уравнения (9) и (11), находим

$$U_1 - U_2 = L^0_{12} = Q^0_1 - Q^0_2 . \tag{15}$$

Эта очень интересная зависимость показывает, что молярная теплота
еноса компонента X из бесконечно разбавленного раствора B в беско-
но разбавленный раствор A точно равняется молярной теплоте пере-
а компонента X из адсорбированного слоя адсорбента, находящегося
авновесии с раствором B, в адсорбированный слой адсорбента, находя-
гося в равновесии с раствором A.

Полученные результаты термодинамически количественно точно опре-
яют влияние растворителя на адсорбцию растворенного вещества.
сть изучена адсорбция компонента X из раствора A и найдено урав-
ие адсорбции (1); далее, независимым опытом найден коэффициент
пределения (3) и термохимически определены теплоты растворения
понента X в бесконечно разбавленных растворах A и B. Тогда изо-
ма (2) может быть теоретически вычислена из изотермы (1) путем под-
новки:

$$f_1 N_1 = l_{12} \cdot f_2 N_2 , \tag{8a}$$

$$b_1 = \frac{b_2}{l_{12}} e^{-\frac{L^0_{12}}{RT}} . \tag{16}$$

Если не требуется вычислять изотерму (2) из (1) при разных темпера-
рах, а только при данной, то переход осуществляется с помощью урав-
ния (8).

Рассмотрим другой случай, отличающийся тем, что:

1. Молекулы растворенного компонента X в растворителе B ассоци-
рованы в комплексы X_n.

2. При адсорбции из растворителя B ассоциированные молекулы в
орбционном слое диссоциируют: $X_n \rightarrow nX$; N_2—молярная доля компо-
нта X в растворе B, выраженная в молях простых молекул X.

Следовательно, имеем систему:

(1) адсорбент+X	(1) X в A	(2) X_n в B	(2) адсорбент+X

Для θ_1 мы попрежнему имеем уравнение (1); для θ_2 и l_{12} теперь находим

$$\theta_2 = \frac{b_2 e^{\frac{U_2}{RT}} (f_2 N_2)^{1/n}}{1 + b_2 e^{\frac{U_2}{RT}} (f_2 N_2)^{1/n}} , \tag{17}$$

$$\frac{f_1 N_1}{(f_2 N_2)^{1/n}} = l_{12} . \tag{18}$$

Уравнения (4), (5), (6) и (7) остаются неизменными для данного слу-
я и, следовательно,

$$\frac{f_1 N_1}{(f_2 N_2)^{1/n}} = \frac{b_2}{b_1} e^{\frac{U_2 - U_1}{RT}} = l_{12} . \tag{19}$$

Дифференцируя и принимая во внимание (11), находим

$$U_1 - U_2 = L^0_{12} = Q^0_1 - Q^0_2 . \quad (2$$

В этом уравнении L^0_{12} — молярная теплота переноса компонента X (т. рассчитаная на 1 моль простых молекул) из бесконечно разбавленного р створа В в бесконечно разбавленный раствор А. Дальнейшие выводы отличаются от полученных в предыдущем случае. Переход от уравнен (1) к уравнению (17) осуществляется с помощью подстановки

$$f_1 N_1 = l_{12} (f_2 N_2)^{1/n} \quad (18$$

и подстановки (16). Для перехода при данной температуре нужно воспол зоваться соотношением (19).

2

Представляет интерес рассмотреть аналогично вопрос о зависимос адсорбции от природы растворителя для адсорбента с неоднородной п верхностью. Для этой цели мы воспользуемся полулогарифмическ изотермой

$$\theta = \alpha + \beta \ln p ,$$

экспериментально найденной А. Н. Фрумкиным и Шлыгиным [5]; тео тический вывод этой изотермы дан Темкиным [6].

Остановимся на теоретическом обосновании изотермы (1), данном Те киным. Отправным пунктом служит уравнение Лангмюра для адсорбен с большим числом адсорбционных групп, несколько видоизмененное Те киным:

$$\theta = \int_0^1 \frac{ap\, ds}{1 + ap} , \quad ($$

где s — доля пройденной поверхности. Полагаем

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - Cs , \quad (I$$

где ε — теплота адсорбции на 1 молекулу, C — некоторая постоянна Интегрирование уравнения (II) при допущении зависимости (III) дает

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + a_0 p}{1 + a_1 p} , \quad (I$$

где $f = \frac{C}{kT}$, $a_0 = a$ при $s = 0$, $a_1 = a$ при $s = 1$. Для областей средних запо нений, когда $a_0 p \gg 1$, а $a_1 p \ll 1$, находим приближенно

$$\theta = \frac{1}{f} \ln a_0 p \quad ($$

или, подставляя численные значения f и a_0,

$$\theta = \frac{kT}{C} \ln b + \frac{\varepsilon^0}{C} + \frac{kT}{C} \ln p . \quad (V$$

Сравнение (I) и (VI) дает значения констант α и β. Уравнение является приближенным. В самом деле, дифференцируя уравнение (V при $\theta = \text{const}$, находим

$$\ln b + T \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\theta + \ln p = 0; \quad (V$$

как

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_0 = \frac{\varepsilon}{kT^2} = \frac{\varepsilon^0 - Cs}{kT^2}, \tag{VIII}$$

одстановка (VIII) в (VII) и преобразование дают

$$s = \frac{kT}{C} \ln b + \frac{\varepsilon^0}{C} + \frac{kT}{C} \ln p. \tag{IX}$$

равнения (VI) и (IX) находим $s = 0$, что неверно и противоречит взя- пределам интегрирования уравнения (II).

равнение (I) может быть выведено весьма просто, если допустить, теплота адсорбции линейно зависит от степени заполнения поверх- и адсорбента [7] по уравнению

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - C\theta. \tag{X}$$

а

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\varepsilon}{kT^2} = \frac{\varepsilon^0 - C\theta}{kT^2}. \tag{XI}$$

егрирование уравнения (XI) при $\theta = \text{const}$ дает

$$\ln p = -\frac{\varepsilon^0}{kT} + \frac{C}{kT}\theta + i, \tag{XII}$$

—константа интегрирования. Преобразуя уравнение (XII) относи- но θ, находим

$$\theta = -\frac{ikT}{C} + \frac{\varepsilon^0}{C} + \frac{kT}{C} \ln p. \tag{XIII}$$

нение (XIII) идентично с уравнением (VI), причем $-i = \ln b$.

истема, которую мы рассматриваем, характеризуется условиями 1, 5. Изотерма адсорбции на адсорбенте с неоднородной поверхностью дается уравнением (I), которое для нашего случая пишем в виде

$$\theta = \alpha + \beta \ln f_1 N_1, \tag{21}$$

$$\alpha = \frac{RT}{C} \ln b + \frac{U_0}{C}, \qquad \beta = \frac{RT}{C}. \tag{22}$$

овесие растворенного вещества передается уравнениями

$$\theta_1 = \alpha_1 + \beta_1 \ln f_1 N_1, \tag{23}$$

$$\theta_2 = \alpha_2 + \beta_2 \ln f_2 N_2, \tag{24}$$

$$\frac{f_1 N_1}{f_2 N_2} = l_{12}. \tag{25}$$

точное значение химического потенциала адсорбированного компо- а в данном случае и не может быть дано, но так как $\mu = f(\theta)$, то урав- е (6) приводит к равенству (7) и в рассматриваемом случае. Физиче- смысл константы β, даваемый уравнением (22), приводит к равен-

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta \tag{26}$$

едовательно,

$$\frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\beta} = \ln \frac{f_1 N_1}{f_2 N_2} = \ln l_{12}. \tag{27}$$

Дифференцируя (27) и сравнивая его с уравнением (11), получаем

$$\frac{d\left(\frac{\alpha_2-\alpha_1}{\beta}\right)}{dT}=\frac{l_{12}^0}{RT^2}. \quad (2$$

Из уравнения (22) для α находим

$$\alpha_2-\alpha_1=\frac{U_{02}-U_{01}}{C}+\frac{RT}{C}\ln\frac{b_2}{b_1}. \quad (2$$

Далее, делением на β получаем

$$\frac{\alpha_2-\alpha_1}{\beta}=\frac{U_{02}-U_{01}}{RT}+\ln\frac{b_2}{b_1}. \quad (3$$

Дифференцируя уравнение (30) и сравнивая его с уравнением (28), имее

$$U_{01}-U_{02}=L_{12}^0=Q_1^0-Q_2^0. \quad (3$$

Из уравнений (30) и (31) получаем

$$\frac{\alpha_2-\alpha_1}{\beta}=\frac{l_{12}^0}{RT}+\ln\frac{b_2}{b_1}. \quad (3$$

Наконец, сравнивая уравнения (27) и (32), находим

$$\ln\frac{b_2}{b_1}=l_{12}-\frac{l_{12}^0}{RT}, \quad (3$$

или

$$b_1=\frac{b_2}{l_{12}}\cdot e^{\frac{l_{12}^0}{RT}}. \quad (33$$

Следовательно, если известна изотерма в одном растворителе, то изотерм в другом растворителе можно вычислить, применяя уравнения (31) и (33 Если такое вычисление производится при одной температуре, то достато но уравнения (27).

Если компонент X в растворителе B ассоциирован и при переходе адсорбционный слой будет происходить диссоциация на простые мол кулы, то для адсорбента с неоднородной поверхностью будем иметь вмес (24) и (25)

$$\theta_2=\alpha_2+\beta\ln(f_2N_2)^{1/n}, \quad (3$$

$$\frac{f_1N_1}{(f_2N_2)^{1/n}}=l_{12}. \quad (3$$

Поэтому

$$\frac{\alpha_2-\alpha_1}{\beta}=\ln\frac{f_1N_1}{(f_2N_2)^{1/n}} \quad (3$$

В остальном выводы будут те же, что и в предыдущем случае.

Можно связать эффект влияния растворителя на адсорбцию с раств римостью адсорбируемого вещества, если взять соотношение между коэ фициентом распределения и растворимостями [8]. Коэффициент распред ления компонента X между двумя несмешивающимися растворителям равняется отношению активностей растворенного вещества в насыще ных растворах (a_s):

$$l_{12}=\frac{a_{s1}}{a_{s2}}. \quad (3$$

Увеличению растворимости компонента X при переходе от растворителя к растворителю B отвечает уменьшение величины адсорбции при $f_1N_1=f_2N$

и рассматривать функцию $\theta = \frac{F(fN)}{a_s}$, то изотермы адсорбции в различ-
растворителях должны выражаться одной и той же кривой.
В том случае, если точное выражение изотермы адсорбции компонента
известно, то можно перейти от изотермы в растворителе А

$$\theta_1 = F(f_1 N_1)$$

отерме в растворителе В, помножая активность компонента X во вто-
растворителе на коэффициент распределения, т. е. беря функцию

$$\theta_2 = F(l_{12} f_2 N_2).$$

Обе изотермы в данном случае должны выражаться одной и той же
вой.
Выведенные соотношения справедливы и для функций $S = F(fN)$, где
S_m (S_m—предельная адсорбция), если во всех растворителях предель-
адсорбция S_m одинакова. Но если предельная адсорбция компонента
а данном адсорбенте зависит от растворителя, то необходимо пользо-
ся функцией $S = S_m \cdot F(fN)$, т. е. $\theta = F(fN)$.
Установленные закономерности справедливы и для растворителей,
не смешивающихся между собой. Для этого следует представить себе
творители разделенными перегородкой, пропускающей молекулы ра-
реннного вещества и не пропускающей молекул обоих растворителей.
овия равновесия компонента X между двумя фазами А и В окажутся
зменными (9), т. е. $\mu_1 = \mu_2$, хотя непосредственно коэффициент рас-
деления найти нельзя. Если заменить перегородку растворителем С,
рый не смешивается с растворителями А и В, и взять систему

$$X \overset{(1)}{\text{в}} A \;\Big|\; X \overset{(3)}{\text{в}} C \;\Big|\; X \overset{(2)}{\text{в}} B$$

$_1 = \mu_3$ и $\mu_2 = \mu_3$, откуда $\mu_1 = \mu_3$ или

$$\frac{f_1 N_1}{f_3 N_3} = l_{13}, \quad \frac{f_2 N_2}{f_3 N_3} = l_{23},$$

едовательно

$$\frac{f_1 N_1}{f_2 N_2} = \frac{l_{13}}{l_{23}} = l_{12}. \tag{38}$$

т прием позволяет найти коэффициент распределения компонента X
ду двумя вполне смешивающимися растворами.
Зведенные простые соотношения, определяющие зависимость адсорб-
от природы растворителя, искажаются, если:
) растворители в большей или меньшей степени растворимы друг
уге, что сказывается на экспериментально определяемом коэффициенте
пределения и на молярной теплоте переноса компонента X из одного
творителя в другой; при переходе от изотермы в одном растворителе
зотерме в другом растворителе эти величины относятся к чистым
творителям, а экспериментально определяются величины, относящиеся
асыщенным растворам В в А и соответственно А в В;
2) замена одного растворителя другим растворителем вызывает изме-
ие ориентации молекул в адсорбционном слое;
3) адсорбция растворителя адсорбентом выражена сильно.
Эти влияния требуют специального рассмотрения.

Выводы

В настоящей работе рассмотрена зависимость адсорбции от природы
творителя на адсорбентах с однородной и неоднородной поверхностями.
Установлено, что влияние растворителя на величину адсорбции опре

деляется распределением растворенного вещества между растворителем и молярной теплотой переноса растворенного вещества из одного растворителя в другой.

Московская Ордена Ленина
сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева

Поступила
18. I. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Patrick a. Jones, J. Phys. Chem. **29**, 1, 1925.
Holmes a. McKelvey, J. Phys. Chem. **32**, 1522, 1928.
Bartell a. Fu, J. Phys. Chem. **33**, 676, 1929.
2. Berl u. Burkhardt, Z. anorg. Chem **171**, 102, 1928.
3. Е. Гапон, ЖРХО 62, 121, 1930.
4. Guggenheim, Modern Thermodynamics by the Methods of Willard Gibbs 1933 (русский перевод стр. 113—114, 1941).
5. Шлыгин и Фрумкин, Acta Physicochimica URSS **3**, 791, 1935.
6. Темкин, Журн. физ. хим. **15**, 296, 1941.
7. Гольдфельд и Кобозев, Журн. физ. хим. **15**, 257, 1941.
8. Першке, ЖРХО **58**, 495, 1926.
9. Guggenheim, loc. cit., p. 33.

ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Г. М. Панченков

кспериментальные исследования зависимости вязкости жидкостей авления показали, что, как общее правило, вязкость жидкостей ра- с увеличением давления. Зависимость вязкости от давления переда- выведенной нами формулой для вязкости жидкостей [1]

$$\eta = 3\sqrt{6R}\sqrt[3]{\frac{\omega^2}{N_0}\cdot\frac{\rho^{1/3}}{M^{5/6}}}\sqrt{T}\cdot e^{\varepsilon/RT}(1-e^{-\varepsilon/RT})^2, \qquad (1)$$

η — коэффициент вязкости, R—газовая постоянная, N_0—число Аво- , ω — собственный объем молекул, соответствующий одной граммо- ле вещества, ρ—плотность жидкости, M—молекулярный вес, T лотная температура, ε — энергия связи молекул жидкости.

ак как плотность жидкости и энергия связи молекул жидкости няются с давлением, то изменяется и вязкость. Согласно исследова- Бриджмена [2], собственный объем молекул при высоких давлениях е является функцией давления. Кроме того, функцией давления мо- быть и координационное число жидкости γ. Для простоты будем счи- что собственный объем молекул и координационное число не зави- т давления. Для расчетов зависимости вязкости жидкости от давле- мы будем пользоваться экспериментально определенной плотностью ости при данных температуре и давлении.

ак как величина энергии связи между молекулами жидкости зависит стояния молекул друг от друга,—она будет зависеть от ее объема, едовательно, давления.

пределим зависимость энергии связи между молекулами жидкости от него давления. Пусть жидкость находится под внешним давлением P ет объем V_P. При расширении жидкости (при постоянном внешнем ении) до объема V_0, соответствующего нулевому внешнему давлению, чивается энергия:

$$\Delta E = \int_{V_P}^{V_0} l\,dV, \qquad (2)$$

—скрытая теплота расширения жидкости, рассчитанная на моль, V_0—молярные объемы жидкости.

нергия связи (на единицу координационного числа) при данном нем давлении P будет

$$\varepsilon_P = \varepsilon_0 + \frac{2}{\gamma}\int_{V_P}^{V_0} l\,dV.$$

достаточной степенью точности можно принять, что энергия связи у молекулами жидкости при нулевом внешнем давлении ε_0 равна ии связи ε_1 между молекулами жидкости при атмосферном давлении

$$\varepsilon_P = \varepsilon_1 + \frac{2}{\gamma}\int_{V_P}^{V_0} l\,dV, \qquad (3)$$

но

$$l = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P,$$

поэтому

$$\varepsilon_P = \varepsilon_1 + \frac{2}{\gamma}\int_{V_P}^{V_0}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right\}dV,$$

или

$$\varepsilon_P = \varepsilon_1 + \frac{2}{\gamma}\int_{V_P}^{V_0} dU + \frac{2}{\gamma}P(V_0 - V_P).$$

Интегрируя (5), получаем

$$\varepsilon_P = \varepsilon_1 + \frac{2}{\gamma}\left\{U_0 - U_P + P(V_0 - V_P)\right\},$$

где U_0 и U_P—внутренние энергии жидкости под давлением 1 атм и P.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Отсюда после интегрирования в пределах от $P=1$ до P находим

$$U_P = U_1 - T\int_1^P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP - \int_1^P P\,dV.$$

Подставляя (7) в (6), находим

$$\varepsilon_P = \varepsilon_1 + \frac{2}{\gamma}\left[T\int_1^P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + \int_1^P P\,dV + P(V_0 - V_P)\right].$$

Если же в уравнении (5) пределы интегрирования не менять и воспол зоваться соотношением

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P,$$

то уравнение (5) переходит в

$$\varepsilon_P = \varepsilon_1 + \frac{2}{\gamma}\int_{V_P}^{V_0} T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV.$$

Величина $T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, стоящая под интегралом, есть термическое да ление жидкости.

Таким образом, прирост энергии связи с давлением соответствует р боте, совершаемой при сжатии жидкости против термического давлен рассчитанной на одну связь.

Величину $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ можно заменить отношением коэффициента расш рения жидкости к изотермической сжимаемости, т. е.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}.$$

Величины, стоящие в правой части равенства, могут быть рассчитаны соотношения для зависимости объема жидкости от давления при разных температурах.

Подставляя (10) в (9), находим,

$$\varepsilon_P = \varepsilon_1 - \frac{2}{\gamma}\int_{V_P}^{V_0} T\,\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}\,dV. \qquad (11)$$

Уравнение (11), как и уравнение (8), может быть использовано для рас- ов энергии связи молекул жидкости, находящейся под давлением P. ает мы производили по уравнению (8), как более удобному. Очевидно, результаты, получаемые из уравнений (8) и (11), будут тождественными. всех этих расчетах молекулы считаются недеформируемыми.

Входящие в формулу (8) интегралы легко могут быть найдены (графи- ким интегрированием) на основании экспериментальных данных для ісимости термического коэффициента расширения и объема жидкости внешнего давления при заданных температурах.

Все величины, входящие в формулу (8), за исключением интеграла, еделяющего работу сжатия, для большинства жидкостей положительны стут с увеличением давления. Величина ε_1 постоянна. Поэтому величи-

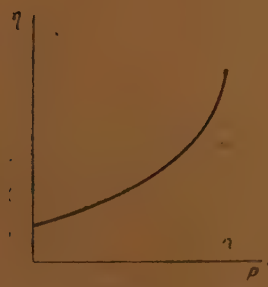


Рис. 1

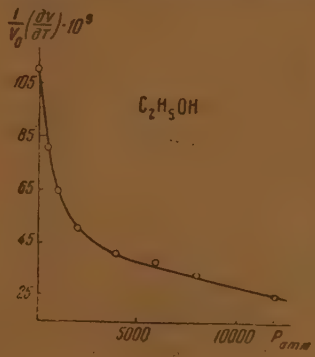


Рис. 2

энергии связи молекул жидкости растет с увеличением давления. Вели- а энергии связи входит в показатель степени уравнения вязкости и этим існяется резкое возрастание вязкости жидкости с давлением. Кроме , с увеличением давления растет и плотность жидкости. (Правда, ение плотности с давлением не столь велико.) Изменение этих двух ічин с давлением и определяет рост вязкости с давлением.

Общий ход кривой изменения вязкости жидкости с давлением показан ис. 1. Как это видно из уравнения (1), вязкость с увеличением давле- будет расти приблизительно по закону гиперболического косинуса. ой ход зависимости вязкости от давления характерен для большин- жидкостей.

На рис. 2 показаны изменения величины $\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ в зависимости от дав- ия, а на рис. 3 — изменения относительного объема с давлением по дан- Бриджмена [3] для этилового спирта (в обоих случаях V_0—удельный м этилового спирта при 0° С и $P=1$ атм).

Аналогичные кривые для большинства жидкостей похожи друг на дру- Исключением является кривая для воды. Для воды термический

коэффициент расширения при 0° до давления около 700 атм и при до давления около 300 атм, по данным Бриджмена [3], отрицател Только при температурах выше 30° он при всех давлениях положи лен (рис. 4).

Кривые зависимости относительного объема от давления для тем ратур 0, 10 и 30°С, по данным Бриджмена, приведены на рис. 5. обоих случаях величина V_0 соответствует удельному объему воды 0°С и $P=1$ атм.

Изменения объема с давлением при разных температурах измерял Бриджменом по методу смещения поршня. Как отмечает сам Бридж [4], метод смещения поршня оказался неудобным для точных измере

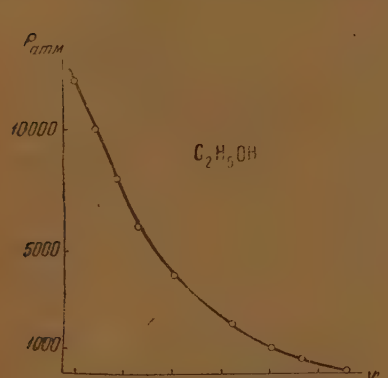


Рис. 3

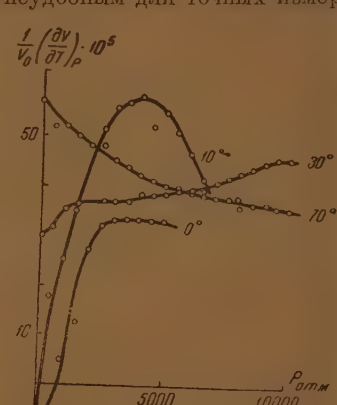


Рис. 4

в интервале давлений ниже 500 кг/см². Кроме того, по мнению Бриджме исследования термического расширения жидкостей, проведенные по эт методу, обладают неопределенной систематической ошибкой. Вследст этого с количественной стороны к ним надо подходить с большой остор ностью. Качественно эти данные передают поведение жидкостей, пови мому, правильно.

Расчет на основании графиков рис. 4 и 5 показывает, что первый ин рал в формуле (8) для воды при 0°С до давления порядка 700 атм— от цателен, второй интеграл всегда отрицателен; сумма этих величин давления порядка 700 атм по абсолютной величине больше, $P(V_0-V_P)$. Поэтому энергия связи молекул воды при 0° до давления рядка 700 атм падает, а затем, когда первый интеграл становится бол нуля, — растет. Следовательно, вязкость воды при 0° должна падать давления порядка 700 атм, а затем возрастать. Такое явление должно блюдаться в интервале температур от 0 до 30° С, причем положе минимума вязкости с повышением температуры смещается в сторону меньших давлений. Выше 30° энергия связи молекул воды растет с уве ченнем давления во всем изученном интервале давлений (верхний пре изученных давлений соответствует 12 000 атм), так как первый интегра формуле (8) становится положительным, как и для большинства жидкост

Этот эффект падения вязкости воды с давлением при температурах ни 30° был впервые обнаружен Рентгеном [5] и, независимо от него, по одновременно — Варбургом и Саксом [6]. Последние авторы доводи давление до 150 кг/см² и нашли, что вязкость воды линейно падает с д лением. В дальнейшем зависимость вязкости воды от давления при тем ратурах до 25° определялась Когеном [7], подтвердившим результа Рентгена, Варбурга и Сакса. Гаузер [8] провел исследование в более

ком интервале температур; он обнаружил, что с повышением темпера-
ры эффект давления уменьшается и около 32° совсем исчезает, так что
и этой температуре вязкость остается неизменной при увеличении дав-
ния от 1 до 400 атм. Выше этой температуры повышение давления при-
дит к увеличению вязкости. Аналогичные результаты получены Бридж-

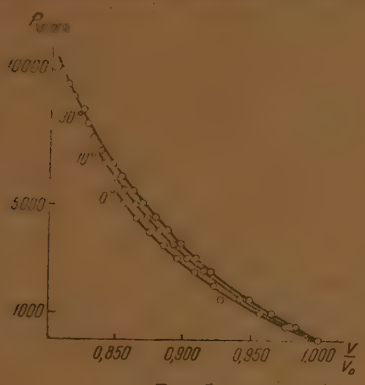


Рис. 5

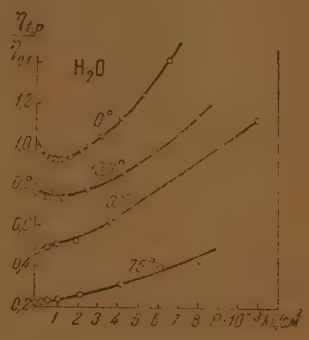


Рис. 6

ном [9], изучавшим изменение вязкости воды в наиболее широком ин-
рвале давлений. Полученные им результаты показаны на рис. 6.
следствие значительных погрешностей при экспериментировании (из-за
ектропроводности воды) точность цифровых данных Бриджмена не очень
лика, особенно для высоких температур. Поэтому эти данные надо рас-
атривать скорее как качественные.

Проверка применимости формулы (1) для расчетов зависимости вяз-
сти от давления производилась следующим образом. По данным Бридж-
на бралась величина V_P и графически рассчитывалось значение интег-
лов, входящих в уравнение (8). Таким образом определялось значение
ергии связи молекул ε_P при данном давлении. Удельный вес жидкости
и данном давлении d_P рассчитывался из данных Бриджмена для зави-
мости удельного объема от давления. Все остальные величины, стоящие
ред экспоненциальным членом, считались не зависящими от давления
объединялись в одну константу A. Значения A рассчитаны из зависимо-
и вязкости жидкости от температуры при нормальном давлении и при-
дены в соответствующих таблицах для зависимости вязкости жидкостей
температуры [1]. В величину A температура не входит.

Уравнение, по которому рассчитывалась зависимость вязкости жидко-
и от давления, имело следующий вид:

$$\eta_1 = A\, d_P^{4/3}\, T^{1/2} \exp\left\{\frac{\varepsilon_1}{RT} + \frac{2}{\gamma RT}\left[T\int_1^P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + \int_1^P P\, dV + P(V_0 - V_P)\right]\right\} \cdot \left[1 - \exp\left\{-\left[\frac{\varepsilon_1}{RT} + \frac{2}{\gamma RT}\int_1^P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_P dP + \int_1^P P\, dV + P(V_0 - V_P)\right]\right\}\right]^2. \qquad (12)$$

Величина ε_1 соответствует энергии связи молекул жидкости, когда
следняя находится под атмосферным давлением. Значение ε_1 бралось
таблиц, дающих зависимость вязкости жидкости от температуры при
мосферном давлении [1].

Зависимость вязкости жидкостей от давления была рассчитана для спиртов (метилового, этилового и нормального пропилового), диэтилового эфира и бромистого этила, так как для них имеются достаточно подробные данные о зависимости объема жидкостей от давления при различных температурах. Зависимость объема этих жидкостей от давления определялась Бриджменом [3] по методу смещения поршня. Эти данные и были использованы в наших расчетах.

Метод смещения поршня, как уже указывалось, дает неточные результаты при измерениях в интервале давлений ниже 500 кг/см². Наибольшие затруднения возникают при измерении этим методом коэффициента термического расширения [3]. Бриджмен считает, что исследования термического расширения жидкостей, проведенные при помощи этого способа, легко могут обладать систематической неопределенной ошибкой. Правильными могут быть только относительные коэффициенты термического расширения различных жидкостей, так как дифференциальное расширение зависит лишь от чувствительности манометра сопротивления,—весьма значительной, в отличие от абсолютной точности, более низкой. Следовательно, рассчитанные нами величины энергии связи, а значит, и вязкости при различных давлениях также будут неточными.

Для ряда жидкостей значение энергии связи при различных давлениях нельзя рассчитать, не прибегая к очень грубым экстраполяциям, так как зависимость их объема от давления определялась лишь при двух-трех температурах, почему мы и ограничились расчетами для спиртов, эфира и бромистого этила.

Полученные путем расчета значения коэффициентов вязкости при различных давлениях сравнивались с экспериментально определенными Бриджменом. Примененный Бриджменом [9] метод определения вязкости жидкостей под давлением неточен. Он основан на определении времени вертикального падения цилиндрического груза в стальном цилиндре, заполненном жидкостью, находящейся под определенным давлением. Этим методом можно определить лишь относительный коэффициентт вязкости.

В силу этих двух основных причин (неточности в определении термического коэффициента расширения и неточности при определении коэффициента вязкости) нельзя ожидать хорошего согласия рассчитанных величин вязкости жидкостей при различных давлениях с экспериментально найденными.

В табл. 1—7 приводятся величины плотностей, энергии связи и вязкости (рассчитанных, как указано выше). Для сравнения приведены значения коэффициентов вязкости, найденных опытным путем Бриджменом. Так как координационное число жидкости, вообще говоря, должно изменяться с повышением давления (вследствие уменьшения свободного пространства ближний порядок в жидкостях должен приближаться к порядку в твердом кристаллическом теле), то расчеты вязкостей для метилового спирта проведены с двумя координационными числами: с координационным числом, найденным из температурной зависимости вязкости жидкости под атмосферным давлением, и с координационными числом на единицу меньше. Значения этих координационных чисел указаны в соответствующих таблицах. Кроме того, расчет вязкости, в зависимости от давления, для метилового спирта проведен при двух температурах: 30 и 75° С.

Если учесть сказанное относительно точности измерений объема и вязкости жидкостей под давлением, то согласие опытных данных, характеризующих изменение вязкости жидкостей в зависимости от давления, с рассчитанными величинами надо считать хорошим. Интересно, что рассчитанные величины вязкости метилового спирта, в том случае, когда координационное число было взято на единицу меньше ($\gamma = 6$), чем это получается из расчета температурной зависимости вязкости под атмосферным дав-

Таблица 1

Метиловый спирт CH_3OH
$t = 30°C$; $\gamma = 7$

атм	d_p	ε_p кал/моль	$100 \cdot \eta_{выч}$	$100 \cdot \eta_{эксп}$
1	0,78186	2456,1	0,514	0,515
500	0,81828	2512,8	0,592	0,640
1 000	0,84618	2545,9	0,666	0,756
2 000	0,88752	2631,8	0,811	0,994
4 000	0,94538	7803,6	1,197	1,419
6 000	0,98762	2980,6	1,710	2,125
8 000	1,02016	3164,7	2,433	2,895
10 000	1,04843	3346,8	3,423	3,852

Таблица 2

Метиловый спирт CH_3OH
$t = 30°C$; $\gamma = 6$

P атм	ε_p кал/моль	$100 \cdot \eta_{выч}$	$100 \cdot \eta_{эксп}$
1	2455,1	0,514	0,515
500	2510,6	0,600	0,639
1 000	2561,3	0,684	0,756
2 000	2661,1	0,852	0,994
4 000	2861,4	1,320	1,419
6 000	3068,0	1,981	2,125
8 000	3282,7	2,965	2,895
10 000	3495,4	4,389	3,852

Таблица 3

Метиловый спирт CH_3OH
$t = 75°$; $\gamma = 6$

атм	d_p	ε_p кал/моль	$100 \cdot \eta_{выч}$	$100 \cdot \eta_{эксп}$
500	0,78683	2528,6	0,353	0,381
1 000	0,81435	2591,0	0,412	0,481
2 000	0,86186	2703,2	0,526	0,715
4 000	0,92452	2961,8	0,850	1,258
6 000	0,96844	3189,5	1,267	1,917
8 000	1,00171	3434,6	1,899	2,774
10 000	1,03051	3693,6	7,882	4,883
12 000	1,05270	3958,5	4,384	5,349

Таблица 4

Этиловый спирт C_2H_5OH
$t = 30°$; $\gamma = 6$

атм	d_p	ε_p кал/моль	$100 \cdot \eta_{выч}$	$100 \cdot \eta_{эксп}$
1	0,78074	3393,6	0,989	0,991
500	0,81760	3466,2	1,166	1,283
1 000	0,84484	3531,5	1,389	1,590
2 000	0,88512	3657,5	1,798	2,315
4 000	0,94210	3922,1	3,060	4,153
6 000	0,98480	4212,8	5,266	6,762
8 000	1,01792	4520,9	9,182	10,568
10 000	1,04730	4837,7	16,140	16,300
12 000	1,07357	5102,2	28,590	24,620

Таблица 5

n-пропиловый спирт C_3H_7OH
$t = 30°$; $\gamma = 5$

P атм	d_p	ε_p кал/моль	$100 \cdot \eta_{выч}$	$100 \cdot \eta_{эксп}$
1	0,79766	4309,7	1,778	1,771
500	0,83234	4420,0	2,269	2,519
1 000	0,85842	4522,9	4,805	3,413
2 000	0,89404	4716,1	4,145	5,549
4 000	0,94109	4206,3	9,866	12,190
6 000	0,97630	5492,3	16,060	24,050
8 000	1,00420	5913,7	34,810	44,890
10 000	1,02720	6343,7	74,970	82,640
12 000	1,04660	6783,5	155,900	146,300

Таблица 6

Диэтиловый эфир $(C_2H_5)_2O$
$t = 30°C$; $\gamma = 10$

P атм	d_p	ε_p кал/моль	$100 \cdot \eta_{выч}$	$100 \cdot \eta_{эксп}$
500	0,75315	1299,2	2,93	3,28
1000	0,78180	1391,9	3,79	4,47
2000	0,82718	1552,3	5,61	6,92
4000	0,88842	1873,4	11,25	13,13
6000	0,92986	2218,5	22,07	23,35
8000	0,96352	2610,3	45,43	38,67

Таблица 7

Бромистый этил C_2H_5Br
$t = 30°C$; $\gamma = 9$

P атм	d_p	ε_p кал/моль	$100 \cdot \eta_{выч}$	$100 \cdot \eta_{эксп}$
1	1,43959	1234,5	0,3579	0,3579
500	1,51914	1316,3	0,473	0,473
1 000	1,57345	1386,1	0,553	0,592
2 000	1,65231	1516,2	0,765	0,873
4 000	1,76052	1787,1	1,390	1,531
6 000	1,83799	2042,9	2,336	2,559
8 000	1,89990	2316,1	3,939	3,954
10 000	1,95355	2597,5	6,629	5,985
12 000	1,99636	2884,1	11,090	8,995

лением, лучше согласуются с опытными данными, полученными при тем пературе 30° С.

Таким образом, можно считать, что выведенная нами формула (1) з висимости вязкости жидкостей от температуры и давления хорошо подтве ждается имеющимся экспериментальным материалом.

Выводы

1. Выведенная нами формула вязкости жидкостей показывает, что вя кость жидкостей является функцией не только температуры, но и давл ния.

2. Пренебрегая изменением собственного объема молекул и координ ционного числа жидкостей с давлением, можно считать, что изменени

кости жидкостей в зависимости от давления определяется в основном енением плотности жидкости и энергии связи. Зависимость последней давления может быть найдена термодинамическим путем.

При сравнении рассчитанных величин вязкости спиртов (метило-о, этилового и пропилового), диэтилового эфира и бромистого этила различных давлениях с опытными данными получается удовлетвори-ьное согласие, что подтверждает правильность выведенной нами фор-ы. Кроме того, объясняется аномальное изменение вязкости воды при пературах ниже 30° и давлениях меньше 1000 атм.

Московский Ордена Ленина Государственный университет им. Ломоносова
Московский Ордена Трудового Красного Знамени нефтяной институт им. акад. И. М. Губкина
Москва

Поступила
7. XII. 1945

ЛИТЕРАТУРА

. М. Шапченков. Журн. физ. хим. **20**, 811, 1946; Доклады Ак. Наук **50**, 29, 1945.
. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, стр. 136, 138, М.-Л, 1935.
. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **49**, 3, 1913.
. В. Бриджмен, loc. cit., p. 127.
V. C. Röntgen, Wied. Ann. **22**, 510, 1884.
. Warburg u. Sachs, Wied. Ann. **22**, 518, 1884.
. Cohen, Wied. Ann. **45**, 666, 1892.
. Hauser, Drudes Ann. **5**, 597, 1901.
. Bridgman, Proc. Nat. Acad. Sci. **11**, 603, 1925.

О РАСТВОРИМОСТИ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТА КАЛИЯ

И. Г. Рысс *

Растворимость гексафторосиликата калия в воде неоднократно измеря-
лась [1—4], но точность полученных данных невелика. На это указывает
заметное рассеяние точек на диаграмме (см. рис. 1).

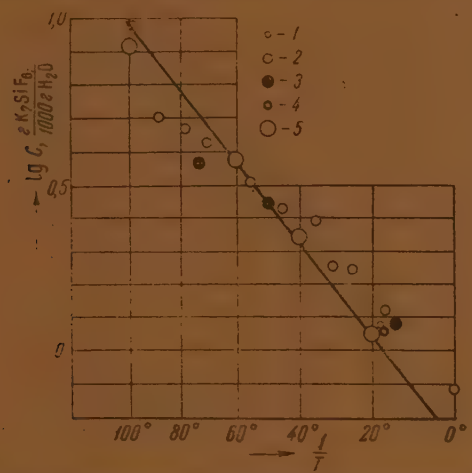


Рис. 1. Растворимость гексафторосиликата калия по:
Штолбе (1); Картеру (2); Моррису, Сезерленду и Райту (3); Васильеву и Мартьянову (4); Рыссу (5)

Методика эксперимента

Хорошо отстаивающийся и промывающийся осадок гексафторосиликата калия получался при медленном осаждении кипящего в платиновой чашке 3%-ного раствора химически чистой кремнефтористоводородной кислоты 5%-ным раствором хлористого калия. Осадок K_2SiF_6 промывался до полного удаления Cl' и сушился сначала при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при 75°.

Навески K_2SiF_6 и 30 мл воды вносились в ряд кварцевых пробирок с притертыми пробками. Интенсивное перемешивание растворов обеспечивалось опрокидыванием пробирок при вращении в термостате рамы, на которой они были укреплены. Первая проба отбиралась через 2—4 часа после начала насыщения. Проба фильтровалась через фильтр № 4** в бюкс, помещенный в склянку Бунзена, в которой устанавливалось незначительное разрежение путем присоединения эвакуированной колбы. Фильтрование велось в том же термостате, при той же температуре, что и насыщение; благодаря этому исключалась возможность выкристаллизовывания K_2SiF_6 из раствора. Бюкс с раствором K_2SiF_6 взвешивался и разбавленный горячий раствор титровался 0,1 N раствором щелочи в присутствии фенолфталеина.

Для проверки того, что при определении растворимости достигнуто состояние равновесия, суспензии в части пробирок нагревались при взбалтывании в течение 1—2 час. в кипящей водяной бане, после чего пробирки укреплялись в термостате. Очевидно, в этих растворах равновесие устанавливалось со стороны пересыщения.

Этим методом была определена растворимость при 20, 40 и 60° С (±0,05° С).

Для определения ориентировочного значения растворимости при 100° С вода

---

* Опыты проведены совместно с [Е. С. Слуцкой].

** При попытках применения нучей № 2 и № 3 наблюдалось прохождение части осадка через фильтр.

с избытком K_2SiF_6 кипятилась в кварцевой колбе в течение 3 час., при постепенно добавлении воды взамен испаряющейся. Затем, быстро перелитый в кварцевые пробирки раствор отстаивался в течение 8 час. в масляной ванне, обогревавшейся в паровом термостате. Пробы раствора отбирались нагретыми пипетками, снабженными ватным тампоном. Ввиду возможности выкристаллизовывания K_2SiF_6 в охлаждающейся суженной части пипетки и прохождения части кристаллов K_2SiF_6 (при не вполне отстоявшемся растворе) через тампон эти данные значительно менее надежны, чем измеренные при более низких температурах. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ опыта	Навеска	Длительность насыщения в часах	Темп-ра, °С	Подход к равновесию со стороны	Концентрация раствора в г/1000 г H_2O	Растворимость K_2SiF_6 в г/1000 г H_2O
1	0,2 г K_2SiF_6 на 30 мл H_2O	3,5	20	насыщения	1,127	1,129
		3,5		пересыщения	1,132	
		5,75		пересыщения	1,145	
		5,75		пересыщения	1,139	
		6,75		насыщения	1,1327	
		8,5		насыщения	1,113	
		9,5		насыщения	1,113	
		9,5	20	насыщения	1,140	
2	0,2 г K_2SiF_6 на 30 мл H_2O	3,0	40	насыщения	2,141	2,202
		4,75		пересыщения	2,186	
		5,5		пересыщения	2,210	
		8,5		насыщения	2,207	
		10,5		насыщения	2,206	
3	0,15 г K_2SiF_6 на 30 мл H_2O	2,5	60	насыщения	3,365	—
		4,75		насыщения	3,72	
4	0,2 г K_2SiF_6 на 30 мл H_2O	3,75	60	насыщения	3,672	—
5	0,3 г K_2SiF_6 на 30 мл H_2O	2,0	60	насыщения	3,72	3,769
		2,0		пересыщения	4,101	
		4,0		насыщения	3,749	
		5,25		насыщения	3,747	
		6,5		пересыщения	3,785	
		9,5		насыщения	3,794	
6	1,5 г K_2SiF_6 на 100 мл H_2O	3	1	насыщения	7,906	~8,23
		3		насыщения	7,63	
		3		насыщения	7,733	
		3		насыщения	8,227	

При 20° С насыщение раствора почти достигается за 3,5 часа и колебания значений концентраций в отдельных измерениях не превышают возможных ошибок анализа. В связи с этим растворимость при 20° была вычислена как средняя величина из всех измерений.

В опыте № 2 (40° С) концентрация раствора в первой пробе заметно ниже равновесной, ввиду чего для расчета растворимости использованы последние 4 пробы.

Опыты № 3 и № 4 (60° С) не были доведены до конца и приведены в таблице лишь для того, чтобы, пользуясь сравнением с результатами опыта № 5, подтвердить достаточную чистоту применявшегося аминфторос

ната калия. Присутствие в нем примеси ионов $K^{\cdot}$ должно было бы вызвать снижение растворимости при увеличении навески соли; полученные е данные не показывают подобной тенденции.

Окончательные данные для растворимости при 60° С были получены опыте № 5, результаты которого показывают, что равновесие растворости устанавливается за время около 4 час. Для вычисления растворости и были использованы концентрации проб, отобранных через 4, 25, 6,5 и 9,5 час. после начала насыщения.

Как это видно из рис. 1, определенные нами значения растворимости $_2SiF_6$ для 20, 40 и 60° С хорошо согласуются между собой и близки к еличинам, которые могли быть интерполированы из измерений Штолбы]. Возможно, что полученные нами данные для растворимости при 100° ответствуют несколько более низкой температуре (90—95°) из-за чаичного выкристаллизовывания K_2SiF_6 при отборе пробы.

Данные Морриса [2] и, в особенности, данные Картера [3] отличаются льшим разбросом точек. Возможно, что наблюденный ими замедленный ост растворимости при повышении температуры вызван реакцией расторов со стеклянными стенками сосудов, приводящей к образованию KF, нижающего растворимость K_2SiF_6.

При вычислении константы растворимости (активности насыщенного аствора) K_2SiF_6 необходимо учесть, что некоторая часть аналитически пределяемого количества SiF_6'' находится в растворе в виде продуктов дролиза*. Относительное содержание негидролизованного SiF_6'' (x_0) для аствора Na_2SiF_6 было определено Рийс и Хэдльстоном [5] для 20° и нами] для 11° С.

Сравнение этих данных показывает, что x_0 мало зависит от температры. Так как к тому же при $m=0{,}005$ (концентрации, соответствующей ствоpимости K_2SiF_6 при 20°) x_0 при 11° равно 0,83 и еще более приблиается к единице по мере увеличения концентрации, то мы и для более соких температур использовали значения x_0, интерполируемые для советствующей молярности из наших данных, которые рассеиваются нетолько менее, чем данные Рийс и Хэндльстона.

Коэффициенты активности K_2SiF_6 приняты равными γ растворов K_2SO_4 ій же молярности, так как даже в 0,00512 M растворе (что соответствует ствоpимости K_2SiF_6 при 20°) ионная сила раствора мало изменяется ледствие гидролиза SiF_6'' (так как x_0 сравнительно близко к единице)**. ійс и Хэдльстон [7] нашли, что $\gamma_{Na_2SiF_6}$ почти совпадают с $\gamma_{Na_2SO_4}$ той же олярности.

В расчете использованы $\gamma_{K_2SO_4}$, приведенные в таблице Ландольтаорнштейна (Erg.-Band III, 2138). Изменение γ с температурой должно ть незначительным.

Расчетной формулой для вычисления константы растворимости слуило выражение:

$$P = a^2_{K^{\cdot}} \cdot a_{SiF_6''} = m^2_{K^{\cdot}} \cdot m_{SiF_6''} \gamma^2_{K^{\cdot}} \gamma_{SiF_6''} \approx 4m^3 x_0 \gamma^3_{K_2SO_4}.$$

Вычисленные для 20, 40 и 60° С значения P приведены в табл. 2.

Из вычисленных величин P может быть рассчитана и теплота раствореія K_2SiF_6 (исключая теплоту гидролиза и расщепления части SiF_6''. Если енебречь влиянием разности теплоемкостей,

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{4{,}575}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

* Поэтому $m_{SiF_6''} = x_0 \cdot m_{K_2SiF_6}$.

** Например, для 0,005 M раствора Na_2SO_4 μ -0,015. Для 0,005 M раствора $_2SiF_6$, x_0 -0,83 и pH =3, 2, т. е. $[H^{\cdot}] = 0{,}63 \cdot 10^{-3}$. Следовательно,

$$\mu = m\,(1 + 2x_0) + \frac{1}{2}[H^{\cdot}] + \frac{1}{2}[F'] = 0{,}0139 + \frac{1}{2}[F'].$$

Вычисленные для интервалов 20—40 и 40—60° С теплоты растворения (последние) приведены в последней колонке табл. 2

Таблица 2

Темп-ра в °С	Молярность насыщенного раствора K_2SiF_6	$\lg x_0$	$\lg\gamma$	P	ΔH теплота растворения K_2SiF_6 в kcal
20	0,005126	$\bar{1},921$	$\bar{1},8866$	$2,05\cdot10^{-7}$	
					16,6
40	0,009993	$\bar{1},947$	$\bar{1},8519$	$1,27\cdot10^{-6}$	
					14,1
60	0,017112	$\bar{1},958$	$\bar{1},8120$	$4,97\cdot10^{-6}$	

Ввиду малой растворимости K_2SiF_6 эти величины должны быть близки к интегральной теплоте растворения. Вычисленные теплоты растворения близки к значениям, которые могут быть приближенно вычислены из термохимических измерений Трюшо [8] и Хантке [9].

Вычисленные величины ΔH очень чувствительны к ошибкам в оценке γ и x_0* и поэтому трудно оценить, в какой степени разность теплот растворения для 20—40 и 40—60° С соответствует действительной зависимости теплоты реакции от температуры.

Выводы

1. Измерена растворимость гексафторосиликата калия при 20—100° С.
2. Вычисленная последняя теплота растворения K_2SiF_6 равна 16,6 kcal (при 20—40°) и 14,1 kcal (при 40—60°.)

Днепропетровский металлургический институт
Кафедра общей химии
Днепропетровск

Поступила
23. V. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Stolba, Journ. Prakt. Chem. **90**, 193, 1863.
2. D. Morris, B. Sutherland, Wright C. H., Canad. Chem. and Metallurg. **21**, 271, 1937.
3. R. H. Carter, Ind. Eng. Chem. **22**, 886, 1930.
4. Wassilieff, Martyanoff, Z. analyt. Chem. **103**, 103, 1935.
5. A. Rees, L. Hudleston, J. Chem. Soc. (London) 1334, 1936.
6. И. Г. Рысс, И. Константиновская, Бюлл. Хим. об-ва им. Менделеева 8—9, 20, 1941; И. Г. Рысс, Журн. Общ. хим. 16, 331, 1946.
7. A. Rees, L. Hudleston, J. Chem. Soc. (London) 1648, 1931.
8. Ch. Truchot, C. R. **98**, 330, 1884.
9. G. Hantke, Z. angew. Chem. **39**, 1065, 1926.

---

* Изменение величины $\lg x_0$ при одной из температур на 0,01 соответствует изменению вычисленной теплоты растворения примерно на 200 cal. Влияние изменения $\lg\gamma$ второе больше.

МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ЖЕЛЕЗА В КИСЛОТАХ

В. А. Кузнецов и З. А. Иофа

Исследованию механизма действия ингибиторов при растворении же-за в кислотах посвящено большое число работ, однако удовлетворитель-ой теории этого явления еще нет [1]. Понижение скорости растворения еталлов ряд исследователей [2, 3] объясняет образованием слоя адсор-рованного ингибитора, затрудняющего контакт кислоты с металлом.

Наиболее широкое признание получило представление, высказанное ервые Чеппелем, Ретли и Мак-Карти [4], согласно которому ингибито-ми являются положительно заряженные органические ионы и коллоид-ые частицы, переносящиеся вместе с водородными ионами к катодам кальных элементов и образующие на них адсорбционный слой, затруд-ющий разряд ионов водорода. Сторонники этой теории катодного дей-вия [4, 5] считают, что на анодный процесс ингибиторы оказывают незна-тельное и несущественное влияние.

На несостоятельность представления о катодном действии ингибиторов азал впервые Маху [6].

Не останавливаясь на высказанных им воззрениях, отметим в связи теорией Чеппеля, Ретли и Мак-Карти следующие обстоятельства. Кон-нтрация ингибитора обычно бывает мала по сравнению с концентрацией нов водорода, поэтому подача ингибитора к поверхности металла током кальных элементов не может иметь существенного значения по сравне-ю с подачей его путем диффузии, в особенности в случае молекулярно створенных веществ.

Рассматриваемая теория, кроме того, игнорирует силы специфиче-ой адсорбции и электрические силы двойного слоя, в то время как эти лы играют решающее значение при удержании ингибитора на поверх-сти металла.

Установленный опытом факт, что понижение скорости растворения талла при увеличении концентрации ингибитора сопровождается уве-чением перенапряжения водорода, не дает еще основания утверждать, о это последнее является единственной причиной уменьшения скорости створения металла. Следует отметить, что влияние ингибитора должно сматриваться для случая саморастворения металла, т. е. в отсутствии ка от внешнего источника. Поэтому приводимое в качестве доказатель-за катодного действия ингибиторов увеличение перенапряжения водо-да, вызываемое добавлением ингибитора при значительной поляризации ектродов, неубедительно.

Показательным должно считаться смещение стационарного потенциа-в анодную сторону, происходящее от добавления ингибитора. Такое ещение было отмечено этими авторами, однако должного вывода из этого кта ими не сделано. Из основных положений теории, относящейся к нетике совместно протекающих на электроде реакций [7], непосред-ственно следует, что смещение стационарного потенциала в положитель-ю сторону связано с тем, что ингибитор сильнее подавляет скорость одного процесса, чем катодного.

Предположение Чуфарова [8] о том, что действие ингибиторов объяс-ется увеличением прилипания к поверхности металла пузырьков во-

дорода, могущих затруднять взаимодействие кислоты с металлом, над признать весьма сомнительным. Если ингибитор и приводит к увеличени прилипания пузырьков, то во всяком случае нельзя признать это единст венной причиной действия ингибиторов, так как известно, что последни действуют и на анодный процесс, протек ние которого не связано с выделением га зов.

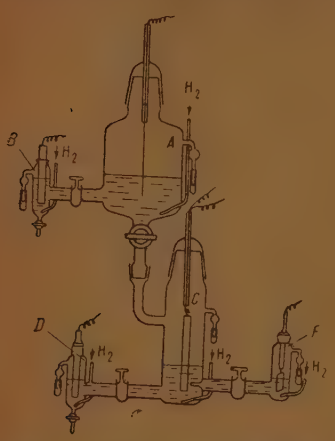


Рис. 1. Прибор для исследования скорости анодного и катодного процессов

Фоменко и Скарре [9] приходят к за ключению, что ингибиторы тормозят пре текание катодного и анодного процессов Такое представление, повидимому, наи более отвечает действительности. Но в ра боте этих авторов остается много невыяс ненных вопросов, в том числе и вопрос степени влияния ингибитора на кажды из этих процессов. Выяснение механизм действия ингибиторов, помимо своег теоретического интереса, имеет еще бол шое практическое значение, так как в по следнее время растет промышленное при менение ингибиторов коррозии металлов

Настоящая работа представляет по пытку подхода к исследованию действи ингибиторов с использованием современ ных представлений о кинетике электро ных реакций и в частности, — электро химической теории растворения металлов, предложенной и развито Вагнером и Траудом [10], а также Фрумкиным [7].

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Прибор, в котором исследовались скорости катодного и анодного процессов, изо бражен на рис. 1. Раствор 1N HCl наливался сначала в сосуд A, в котором при пропу скании водорода он подвергался очистке с помощью катодной поляризации тонко проволочки из электролитического железа при высокой плотности тока в течени 5—6 часов. Анод в сосудике B изготовлялся из прокаленного графита (Ачесон Исследуемый электрод из спектроскопически чистого железа фирмы Хильгер (марк «HS») после механической очистки, обезжиривания горячим раствором щелочи и про мывки горячей водой подвешивался на платиновом крючке в ячейке C. Затем пропу сканием водорода ячейка освобождалась от воздуха. В сосудик D при закрытом кран наливался раствор, помещался графитовый вспомогательный электрод, который со динялся с источником поляризующего тока и испытуемым железным электродом лишь после этого из сосудика A медленно спускался очищенный раствор в ячейку и F, так что прикосновение с раствором включало поляризующий ток.

В последней ячейке находился платиново-водородный электрод, по которому был измерены все значения потенциалов.

Катодные кривые снимались, начиная от высоких значений плотности тока, приче последние постепенно уменьшались до нуля. После измерения стационарного потен циала в отсутствие поляризующего тока испытуемый электрод соединялся с положи тельным полюсом источника тока и снималась анодная поляризационная кривая пр постепенном увеличении плотности тока. Температура опытов была 15±1° С.

Использованные в работе реактивы (вода, соляная кислота, органические веществ —ингибиторы) очищались многократной перегонкой или кристаллизацией.

Предварительные опыты показали, что для получения воспроизводимых резул татов необходимо при каждой плотности тока электрод выдерживать определенный постоянный срок (2—3 мин.).

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

1. Поляризационные кривые для железа в растворе 1N HCl

Рассматривая кривые *1* рис. 2, передающие процесс катодной и анодно поляризации железа в 1 N HCl, можно легко обнаружить аналогию в по ведении этого металла с другими металлами той же группы, наприме

келем, поведение которого подробно было изучено Колотыркиным и румкиным [7].

При значительной катодной поляризации потенциал железа меняется плотностью тока согласно полулогарифмическому уравнению Тафеля, ичем коэффициент перед логарифмом плотности тока, примерно, равен 125 V. При малых значениях плотности тока начинает сказываться про-

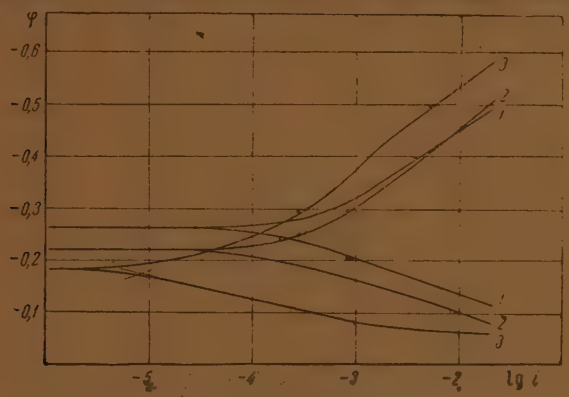


Рис. 2. Поляризационные кривые:
1—1*N* HCl; *2*—1*N* HCl+10^{-4} м.л $(C_4H_{11})_4$ NJ; *3*—1*N* HCl + $5\cdot10^{-4}$ м.л $(C_4H_{11})_4$ NJ

сс саморастворения металла, который компенсирует часть тока, идуго на разряд ионов водорода, что приводит к уменьшению наклона ивой тем в большей мере, чем меньше плотность тока. В отсутствие ешнего поляризующего тока разряд ионов водорода полностью компенруется переходом ионов металла в раствор.

Так как перенапряжение водорода на железе невелико, а переход ов железа в раствор сопровождается значительной поляризацией, то ционарный потенциал железа оказывается смещенным в положителью сторону по отношению к его равновесному потенциалу.

Как видно из кривой *1* рис. 2, стационарный потенциал равен 0,265 V отношению к водородному электроду в 1*N* HCl. При возрастании анодй поляризации катодный процесс разряда ионов водорода подавляется: и значительной анодной поляризации он совсем исчезает и тогда завимость потенциала от логарифма плотности тока приобретает прямолийный характер с угловым коэффициентом, равным 0,07—0,075 V.

Скорость саморастворения железа может быть найдена проекцией точки ресечения продолженных прямолинейных участков катодной и анодной ивых на ось логарифмов плотности тока. В электрических единицах она внялась $2,7\cdot10^{-4}$ А/см² ($\lg i=-3,58$).

Поляризационные кривые в растворе кислоты с добавлением ингибитора

Азотсодержащие органические вещества основного характера

Из азотсодержащих соединений были исследованы четвертичные амниевые основания (иодистая соль тетраизоамиламмония), алкалоиды аркотин), соединения хинолинового ряда (под- и хлорэтилхинолин), етичные амины (трибензиламин), высокомолекулярные, так называе-е катионные мыла (тетрадецил-тетрагидропиридинбромид) и др. Влияние ех этих веществ на поляризационные кривые железа в растворе кислоты, которой они дают положительно заряженные ионы, с качественной стоны мало отличается, поэтому приведем лишь результаты исследования

в виде поляризационных кривых для иодистого тетраизоамиламмон
$(C_5H_{11})_4$ NJ (рис. 2), наркотина (C_{22} $H_{23}O_7$ N) (рис. 3) и тетрадецил-те
рагидропиридинбромида (n-$C_{14}H_{29}NC_5H_9Br$) (рис. 4).

Рассмотрение кривых, приведенных на этих рисунках, показывае
что эти ингибиторы влияют не только на скорость катодного процес

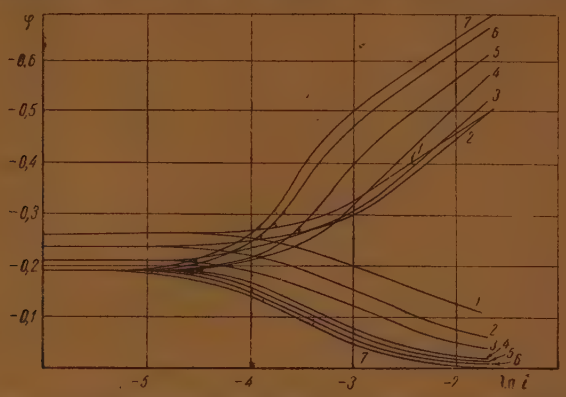


Рис. 3. Поляризационные кривые в растворе наркотина:
1—1 NHCl; 2—1N HCl + 10^{-4} м/л $C_{22}H_{23}O_7N$; 3—1N HCl + $4\cdot10^{-4}$ м/л $C_{22}H_{23}O_7N$; 4—1N HCl + $2\cdot10^{-3}$ м/л $C_{22}H_{23}O_7N$; 5—1N HCl + 10^{-2} м/л $C_{22}H_{23}O_7N$; 6—1N HCl + $5\cdot10^{-2}$ м/л $C_{22}H_{23}O_7N$; 7—1N HCl + 10^{-1} м/л $C_{22}H_{23}O_7N$.

разряда ионов водорода, но также, и даже в большей степени, на скорос
анодного процесса—перехода железа в раствор. Это отчетливо видно п
сравнении значений логарифма плотности тока при одинаковом поте
циале на кривых для раствора с ингибитором и в его отсутствие.

Следует обратить внимание на тот факт, что вследствие большего то
мозящего действия этих ингибиторов на анодный процесс по сравнени
с катодным стационарный потенциал железа смещается в положительну
сторону. Смещение тем больше, чем больше концентрация ингибитор
так, при добавлении иодистого тетраизоамиламмония в концентрац
10^{-3} и $5\cdot10^{-3}M$, $\Delta\varphi=44$ и 81 mV. При добавлении наркотина, начиная
концентрации $2\cdot10^{-3}M$, смещение стационарного потенциала приобрета
предельное значение (78 mV), не изменяющееся при дальнейшем увел
чении концентрации наркотина.

Наклон катодных кривых для всех этих ингибиторов больше, чем
растворе чистой кислоты, и возрастает с увеличением концентрации и
гибитора. Объясняется это тем, что адсорбция положительно заряженн
ионов ингибитора возрастает с увеличением отрицательного потенциа
электрода. В этом, повидимому, и заключается причина отклонения
линейного хода кривых катодной поляризации в присутствии ингибитор

С увеличением анодной плотности тока замедляющее действие инг
битора на анодный процесс уменьшается, и кривые анодной поляризац
в растворе с ингибитором приближаются к кривой для раствора чист
кислоты. Это указывает на возможность частичной десорбции ингибито
при увеличении положительного значения потенциала электрода.

Скорость саморастворения в присутствии ингибитора, найденная гр
фическим методом из положения точки пересечения прямолинейных отре
ков кривых катодной и анодной поляризации для случая $(C_5H_{11})_4$ N
в концентрации $5\cdot10^{-3}M$, в 32 раза меньше, чем в растворе чистой солян
кислоты.

Интересно отметить, что при увеличении концентрации ингибитор
например, в случае наркотина (рис. 3) тормозящее действие на скорос
анодного процесса приближается к некоторому пределу при концентр

$2 \cdot 10^{-3} M$; в то же время влияние тормозящего действия на скорость дного процесса продолжает неизменно расти (перенапряжение возра-). Тем не менее уменьшение скорости саморастворения вследствие

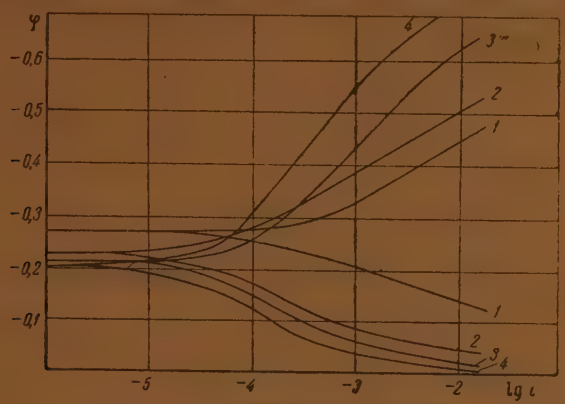


Рис. 4. Поляризационные кривые:
1—1N HCl; 2—1N HCl + 5·10⁻⁴ м/л $C_{14}H_{29}NBrC_5H_5$; 3—1N HCl + + 5·10⁻⁴ м/л $C_{14}H_{29}NBrH_3$; 4—1N HCl + 5·10⁻³ м/л $C_{14}H_{29}NBrC_5HN$.

мущественного влияния анодного процесса при увеличении концент- ии наркотина также достигает предела.

тот результат согласуется с известным из практики фактом снижения сительного эффекта действия ингибитора по мере увеличения его центрации.

Органические кислоты и спирты

Для выяснения механизма действия ингибиторов и, в частности, роли да представляло интерес исследовать ингибиторное действие органи- их веществ, неспособных к диссоциации на ионы, а также органиче- анионов. С этой целью исследовано влияние на поляризационные

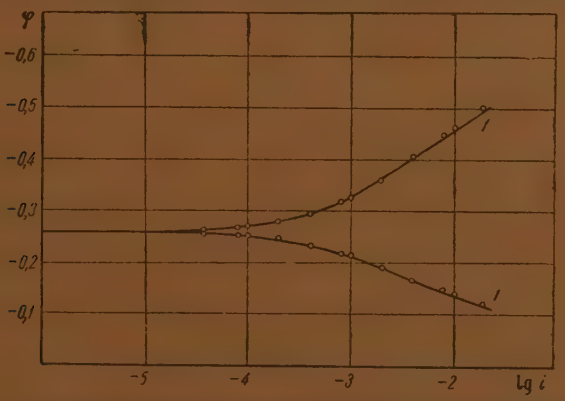


Рис. 5. Поляризационные кривые в растворе октилового спирта:
1—1N HCl; ⊙○⊙—1N HCl + 0,9·10⁻³ м/л $C_8H_{17}OH$

ые гексилового и октилового спиртов, капроновой и каприловой кис- и органических сульфокислот: бензолсульфокислоты и α-нафталин- фокислоты, примененных в виде натриевых солей.

Исследование показало, что добавление в раствор 1 N HCl как али- ческих спиртов, так и кислот не оказывает влияния на кинетику ка-

тодного и анодного процессов. Это видно на примере опытов с октиловы спиртом ($0{,}9 \cdot 10^{-2} M$), графически представленных на рис. 5.

Подобно азотсодержащим ингибиторам, сульфокислоты в первон чальных опытах с препаратами, недостаточно очищенными, давали нек торый эффект торможения, однако после двухкратной кристаллизац этот эффект, как это видно из кривых рис. 6, практически пропадал.

Таким образом, ни спирты, ни кислоты алифатического ряда, ни иссл дованные сульфокислоты ароматического ряда (бензол- и α-нафтали сульфокислота) не могут считаться ингибиторами.

Соединения, содержащие серу

Пиран и Венцель [11] в своей классификации ингибиторов в особу группу выделили вещества, содержащие азот и двухвалентную серу. М исследовали действие тиомочевины и ее производных (дифенилтиомоч

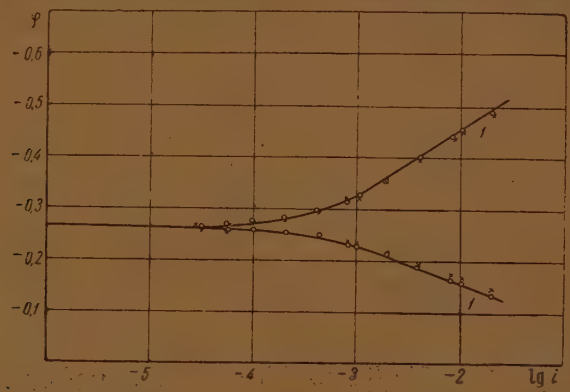


Рис. 6. Поляризационные кривые в растворе α-нафталин-сульфокислоты:

1—1N HCl; ×××—1N HCl + 10^{-1} м/л $C_{10}H_7SO_3H$; ○○○—1N HCl + 10^{-1} м/л $C_{10}H_7SO_3H$

вину и аллилфенилтиомочевину). Поляризационные кривые в чистом р створе 1 N HCl (кривая 1) и с добавкой тиомочевины (в порядке возрас ния концентрации от 10^{-3} до 1 M) показаны на рис. 7.

Приведенные на этом рисунке кривые показывают, что увеличен концентрации тиомочевины снижает перенапряжение водорода и, сле вательно, увеличивает скорость катодного процесса. Тиомочевина, к видно из рис. 7, снижает также перенапряжение при переходе ионов ж леза в раствор, т. е. увеличивает и скорость анодного процесса.

Таким образом, тиомочевина и ее производные—не ингибиторы, а с муляторы коррозионного действия. Если бы присадка в одинаковой с пени увеличивала скорость катодного и анодного процессов, то стацион ный потенциал оставался бы неизмененным, однако, как видно из рис. он сдвигается к более отрицательным значениям. В данном случае указывает на то, что ускоряющее действие тиомочевины вблизи стацион ного потенциала сказывается больше на анодном процессе, чем на кат ном.

Было обращено внимание на то, что смещение стационарного пот циала при увеличении концентрации тиомочевины сначала возраста а затем падает. Так, например, при добавлении тиомочевины в конце рации 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} и 1 M смещение стационарного потенциала соотв ственно равно 40, 47, 36 и 26 mV. Этот эффект возникает вследствие р положения кривых анодной поляризации в такой же последовательнос

ичение концентрации тиомочевины до 10^{-2} увеличивает ускоряющее вие на анодный процесс (кривые *2* и *3*). Дальнейшее увеличение ее ентрации это действие снижает (кривые *4* и *5*).

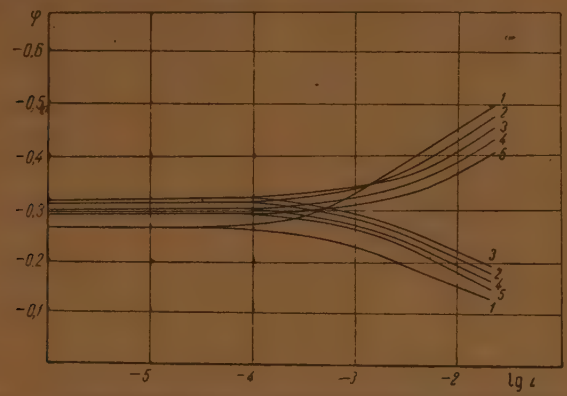


Рис. 7. Поляризационная кривая в растворе тиомочевины:
1—1*N* HCl; *2*—1*N* HCl + 10^{-3} м/л CS $(NH_2)_2$; *3*—1*N* HCl + 10^{-2} м/л CS $(NH_2)_2$; *4*—1*N* HCl + 10^{-1} м/л CS $(NH_2)_2$; *5*—1*N* HCl + 1,0 м/л CS $(NH_2)_2$

Объяснение этому мы находим в том, что тиомочевина под действием екающих на электроде реакций разлагается на азотсодержащие ства и сероводород, который по запаху легко обнаруживался во всех аях, когда железный электрод находился в кислом растворе тиомоны и ее производных.

Ускорение обоих процессов, как ниже будет показано, связано с появем в растворе сероводорода. Азотсодержащие вещества разложения очевины, повидимому, оказывают тормозящее действие; с увеличе концентрации тиомочевины в растворе тормозящее действие возрат быстрее, чем ускоряющее действие сероводорода. Этим можно объясуществование максимума ускоряющего действия на анодный процесс, кже характер зависимости смещения стационарного потенциала от ичения концентрации тиомочевины в растворе.

На рис. 8 приведены поляризационные кривые, снятые в чистом ре 1 *N* HCl (кривая *1*) и в растворе, насыщенном сероводородом* вая *2*). Можно видеть, что последний ускоряет оба электродных проа. Однако скорость анодного процесса увеличивается значительно нее, чем скорость катодного, в результате чего стационарный потенл железа сдвигается в отрицательную сторону (на 54 mV).

Способность сероводорода увеличивать скорость растворения железа лотах была отмечена в ряде работ: Карнитского и Голубева [12], а и Хавенханда (13), Бриттона, Хора и Эванса (14).

Таким образом, в соответствии с вышеизложенным, ускоряющее дейе тиомочевины может быть объяснено действием сероводорода, обращимся при ее разложении, а смещение стационарного потенциала еза в катодную сторону — более сильным ускорением анодного процесо сравнению с катодным. Накопление продуктов разложения тиомоины, обладающих замедляющим действием, приводит к снижению ускоощего действия тиомочевины и при некоторой концентрации последнее ет превратить в замедляющее, ингибиторное действие. Аналогичной ствие показали и производные тиомочевины.

* По данным Landolt-Bernstein (Phys. Chem. Tabellen. B. I, S. 769), насыщенный вор содержит при комнатной температуре около 0,1*M* H_2S.

Ингибиторы, покрывающие металл многослойными пленками

В технике широко применяются ингибиторы, способные покрыва электрод пленкой, видимой часто невооруженным глазом. Из таких вещес отметим акридин и технический продукт ингибитор «Уникол П. Б.», л

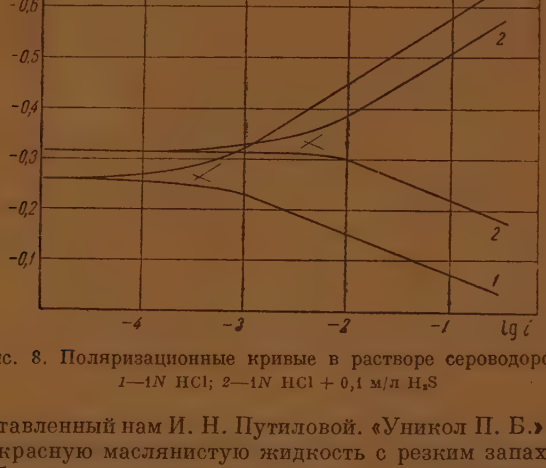


Рис. 8. Поляризационные кривые в растворе сероводорода:
1—1N HCl; 2—1N HCl + 0,1 м/л H_2S

безно предоставленный нам И. Н. Путиловой. «Уникол П. Б.» представля собою темнокрасную маслянистую жидкость с резким запахом, в водны растворах образующую эмульсию и состоящую из продуктов полимер

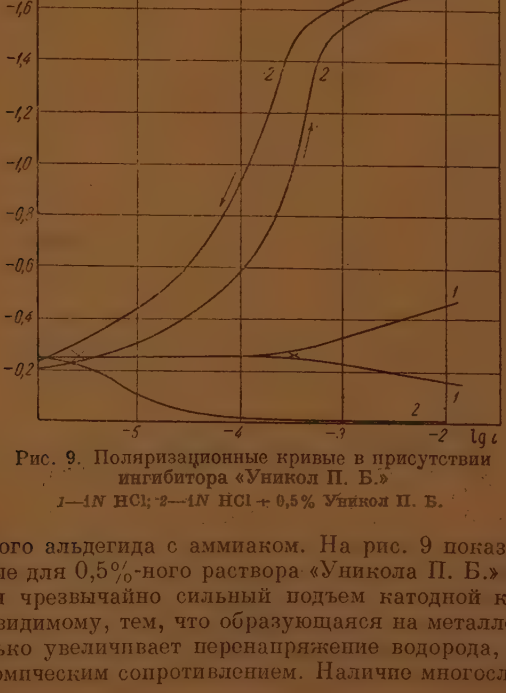


Рис. 9. Поляризационные кривые в присутствии ингибитора «Уникол П. Б.»
1—1N HCl; 2—1N HCl + 0,5% Уникол П. Б.

зации бутилового альдегида с аммиаком. На рис. 9 показаны поляриз ционные кривые для 0,5%-ного раствора «Уникола П. Б.» в 1N HCl.

Характерен чрезвычайно сильный подъем катодной кривой. Объя няется это, повидимому, тем, что образующаяся на металле пленка инг битора не только увеличивает перенапряжение водорода, но и обладае еще бо́льшим омическим сопротивлением. Наличие многослойной пленк

имо непосредственного наблюдения, подтверждается еще различием ого и обратного ходов кривых катодной поляризации, которое вызва- повидимому, тем, что процесс образования и разрушения многослой- пленок протекает медленно.

При анодной поляризации такого резкого возрастания потенциала отностью тока не обнаруживается. Причина этого, повидимому, со- т в том, что при увеличении анодной поляризации уменьшается сма- емость металла ингибитором, а также в том, что образованию сплош-

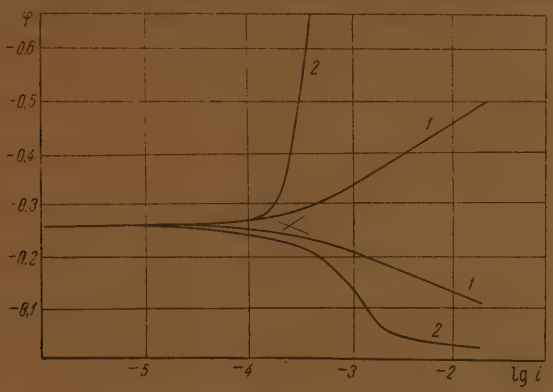


Рис. 10. Поляризационные кривые в растворе акридина:

1—1N HCl; 2—1N HCl + 10^{-3} мол C_6H_4 $\begin{matrix} HC \\ \| \\ N \end{matrix}$ C_6H_4

многослойной пленки препятствует непрерывное обновление поверх- и растворяющегося металла. Ингибитор «Уникол П. Б.» (см. рис. 9) руживает сильное тормозящее действие; в концентрации 0,5% он жает скорость саморастворения железа, примерно, в 100 раз.

Аналогично ведет себя акридин, поляризационные кривые для которого еденны на рис. 10. Способность акридина образовывать пленку на по- ности железа, видимую невооруженным глазом и обладающую зна- льным омическим сопротивлением, была отмечена Родесом и Куном . Они же указывают, что такая пленка образуется медленно, адсорб- нные же слои азотсодержащих ингибиторов образуются весьма быстро.

равнение результатов поляризационных измерений с непосредственным измерением скорости растворения железа

ля подтверждения возможности применения метода поляризацион- кривых для количественной характеристики действия ингибиторов сравнены скорости растворения металла, вычисленные графическим дом из поляризационных кривых, со скоростью, определяемой по объе- ыделяющегося водорода. Как показывают результаты опытов, приве- ые в табл. 1, скорость растворения железа в кислоте, находимая по му выделяющегося водорода, со временем возрастает.

озрастание скорости указывает на увеличение поверхности железа одаря его травлению, а также на накопление загрязнений.

ля сравнения этих данных со скоростью растворения металла, полу- ой графически из поляризационных кривых, необходимо скорость зорения экстраполировать на момент времени, равный нулю, так как чаемая из поляризационных кривых скорость отвечает начальному нту воздействия электролита. Найденная таким путем из данных . 1 скорость растворения железа в 1N HCl, равная 0,12 см³ см² час,

Таблица 1

Длительность опыта, в мин	Скорость выделения водорода в см³/см² час. при 18° в 1 N HCl		
	в 1N HCl	+ $5 \cdot 10^{-3}$ M $C_6H_{12}N_4$	+ 10^{-3} M $C_6H_{12}N_4$
15	0,445	Средняя за 17,5 часов = 0,0056	0,410
30	0,171		0,283
45	0,266		0,273
60	0,249		0,251
75	0,275		0,251
90	0,325		0,222
105	0,321		0,212
120	[illegible]		0,212
135	—		0,210
165	—		0,197
195	—		0,190

хорошо совпадает с вычислением из поляризационных кривых (0,445 м см² час).

Скорость растворения железа в 1 N HCl с добавлением $5 \cdot 10^{-3}$ M и 10^{-3} M этого тетраметиламмония дана в среднем за 17,5 часов: она оказалась в 23—25 раз меньше, чем в чистом растворе 1 N HCl, что удовлетворительно согласуется с результатами определения уменьшения скорости, вычисленными из поляризационных кривых (31—32 раза).

Скорость растворения железа в присутствии гиномочевины (10^{-1} M) с временем падает. Объяснение этому было дано выше. Экстраполяция данных табл. 1 на начальный момент опыта дала скорость, равную 0,5 см³ в час, в 4,16 раз выше, чем скорость в чистой кислоте, хорошо согласующуюся с результатами, полученными графическим методом из поляризационных кривых (увеличение скорости в 4 раза).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Большинство авторов, занимавшихся изучением действия ингибиторов, объясняет это действие с образованием на поверхности металла адсорбционного слоя. Справедливость такого предположения для ингибиторов коллоидного характера, главным образом желатины, подтверждена в ряде исследований [15]. Однако для ингибиторов, образующих молекулярно-дисперсные растворы, которые как преимущественно и интересуют нас, такого рода доказательств нет.

Прямые определения адсорбции ингибитора на поверхности растворяющегося железа в растворе кислоты сопряжены с значительными трудностями.

Для доказательства наличия адсорбционного слоя могут быть использованы измерения емкости электрического двойного слоя, а также краевого угла пузырьков водорода, отрывающихся от поверхности металла.

Величина краевого угла пузырьков ϑ определяется условиями смачивания раствором поверхности металла, т. е. величинами поверхностных натяжений на границах раздела: раствор | металл σ_{12}, газ | металл σ_{23}, раствор | газ σ_{13}, причем

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{12}}{\sigma_{13}}.$$

На границе газ | металл имеется адсорбированная пленка раствора, существенно влияющая на величину σ_{23}. Адсорбция ингибитора может изменять поверхностное натяжение на границе указанных фаз и, следовательно, величину краевого угла, а вместе с ним — и величину отрывающегося пузырька. Кабановым и Фрумкиным [16] показано, что объем отрывающегося от электрода пузырька определяется величиной краевого угла

ледовательно, о наличии адсорбционного слоя можно судить по изменению размера пузырьков водорода, вызываемому добавлением ингибитора.

Мы определяли размеры пузырьков водорода, выделяющихся на плоской горизонтальной поверхности железного электрода, погружаемого чистый раствор 1 N HCl, а также с добавлением ингибитора. Определение это производилось помощью горизонтального микроскопа с окулярным микрометром и во всех случаях при одной и той же скорости выделения пузырьков. В табл. 2 даны средние размеры из 40 отсчетов*.

Таблица 2

Состав раствора	Средний размер пузырька водорода в мм
1 N HCl	0,1
1 N HCl + $5 \cdot 10^{-3}$ M $(C_5H_{11})_4NJ$	0,66
1 N HCl + 10^{-3} M C_2H_5COOH	0,1
1 N HCl + 10^{-1} M $(NH_2)_2CS$	0,05

Хотя приведенные данные носят только ориентировочный характер, них можно сделать некоторые выводы о влиянии присутствующих в створе поверхностно-активных веществ на величины пограничных на-жений.

Иодистый тетраизоамиламмоний и тиомочевина вызывают характер-е изменения краевого угла, указывающие на то, что первое вещество льно снижает величину σ_{23}, а второе—величину σ_{12}. Повидимому, приловая кислота, не оказывающая заметного влияния на раствере, адсорбируется, примерно, одинаково на границе раствор | газ и обращенной к газовой фазе поверхности пленки, покрывающей границу талл | газ, и мало адсорбируется на границе раствор | металл. В этом слу-е при малой величине краевого угла процесс адсорбции будет мало ска-ваться на величине последнего, как видно из уравнения (1). Вопрос этот ждается, однако, в дальнейшем исследовании более точными методами.

Во всяком случае из полученных данных можно сделать вывод, что тивно действующий ингибитор сильно адсорбируется на поверхности талла.

Возникает вопрос, как объяснить замедляющее действие адсорбиро-нного ингибитора на катодный и анодный процессы.

Влияние поверхностно-активных ионов на скорость катодного выде-ния водорода было изучено Иофа, Кабановым, Кучинским и Чветяко-м [17]. При объяснении этого влияния они исходили из формулы умкина для перенапряжения:

$$\eta = \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const}, \qquad (2)$$

ψ_1—адсорбционный потенциал, т. е. потенциал на расстоянии одного ного радиуса от поверхности металла.

Поверхностно-активные ионы, адсорбируясь на поверхности металла, яют на величину ψ_1 соответственно знаку своего заряда и степени за-нения поверхности и изменяют таким образом величину перенапряже-водорода (при i = const). Соответственно этой формуле, адсорбция ожительно заряженных ионов должна повышать перенапряжение

* Размеры пузырьков не соответствуют равновесным, так как краевые углы ра-ных пузырьков на твердых поверхностях в отличие от жидкой поверхности ртути ьно искажены гистерезисом. Кроме того, соседние пузырьки сталкивают друг дру-так что пузырьки не дорастают до своего предельного значения.

водорода, так как она смещает ψ_1 в положительную сторону: напротив, адсорбция отрицательных ионов должна снижать перенапряжение водорода.

Таким образом, действие на скорость катодного процесса азотсодержащих положительно заряжающихся ингибиторов может быть объяснено адсорбцией, приводящей к повышению перенапряжения водорода.

Аналогичное объяснение применимо и к процессу перехода ионов железа в раствор. Образование адсорбционного слоя из положительно заряженных ионов тормозит переход положительно заряженных ионов железа через двойной слой из металла в раствор и, следовательно, понижает скорость этого перехода. Согласно такому представлению, адсорбция отрицательно заряженных ионов, например S^{--}, должна облегчать переход ионов металла из электрода в раствор и этим увеличивать скорость анодного процесса.

Для объяснения причины преимущественного влияния адсорбированных веществ на анодный процесс по сравнению с катодным можно предположить, что ингибитор сильнее адсорбируется на более активных местах растворяющегося металла. Согласно представлению Косселя—Странского, в раствор переходят атомы кристаллической решетки металла преимущественно на местах так называемого «повторяющегося шага». В этих местах адсорбционный потенциал должен быть выше среднего потенциала на гранях кристаллитов, где может протекать катодный процесс.

Аналогичное толкование действия ингибиторов было недавно предложено для процесса катодного отложения металлов Фишером [18], который исходил из рентгенографических исследований Тиссена [19], показавших, что ингибитор адсорбируется в большей мере на углах и ребрах кристаллической решетки, т. е. на ее активных местах. При увеличении концентрации ингибитора его влияние на анодный процесс возрастает до некоторого определенного предельного значения. Объяснить это можно, повидимому, тем, что адсорбция ингибитора на активных местах достигает предела; на других же участках поверхности ингибитор продолжает адсорбироваться. Если бы ингибитор распределялся равномерно по поверхности, то увеличение его концентрации приводило бы к равномерному усилению его действия на оба процесса.

Здесь можно указать на интересную особенность поведения кривых при добавлении тиомочевины, подтверждающую значительно бо́льшую чувствительность анодного процесса к воздействию на него ингибитора.

Как указано выше, продукты разложения тиомочевины с увеличением ее концентрации начинают действовать замедляюще на анодный процесс, что сказывается на уменьшении сдвига стационарного потенциала по отношению к его значению в чистом растворе, в то время как перенапряжение водорода с увеличением концентрации тиомочевины неизменно повышается и скорость катодного процесса соответственно продолжает возрастать (см. рис. 7).

Различная чувствительность анодного и катодного процессов по отношению к ингибиторам подтверждает представление, согласно которому, при растворении твердой кристаллической решетки разрушение происходит закономерным последовательным снятием рядов атомов, т. е. всегда в местах «повторяющегося шага», между тем как катодный процесс выделения водорода более равномерно распределяется по всей поверхности металла.

Некоторые применяемые в технике ингибиторы образуют на поверхности металла многослойные пленки, обладающие заметным омическим сопротивлением; эти пленки подобны тем, которые дают исследованные нами акридин и ингибитор «Уникол П. Б.». Такие ингибиторы могут быть более эффективными, так как многослойные пленки в некоторых случаях лучше противостоят агрессивному воздействию кислоты на металл, чем тонкие мономолекулярные слои.

Характерно, что вблизи стационарного потенциала они оказывают. примерно, равное влияние на оба электродных процесса. Многослойные пленки могут давать многие вещества коллоидного характера и присадки, склонные к процессам полимеризации на железном электроде.

Для построения количественной теории действия ингибиторов при растворении и коррозии металлов имеющегося экспериментального материала еще не достаточно. Требуется дальнейшее детальное изучение вопроса о связи между химическим строением, адсорбцией и тормозящим действием ингибитора. Остается, например, недостаточно выясненным вопрос о причинах отсутствия ингибиторного действия по отношению к чистому железу у алифатических спиртов, кислот, а также у сульфокислот ароматического ряда.

Следует указать, что вопрос о связи адсорбции поверхностно-активных веществ со скоростью реакций, протекающих на электродах, разработан, к сожалению, очень мало.

На основании косвенных опытов (по величине выделяющихся пузырьков водорода) мы сделали предположение о том, что отсутствие тормозящего действия у только что названных веществ связано с отсутствием значительной адсорбции на границе железо | раствор.

Существенное значение имело бы в данном случае знание величины потенциала нулевого заряда железного электрода, который, однако, пока неизвестен. Если предположить, что потенциал нулевого заряда для железа лежит положительней потенциала нормального водородного электрода*, тогда исследованная нами область изменения потенциалов при поляризации железа (от—0,6 до 0,0V) будет отвечать отрицательно заряженной поверхности железного электрода. Следовательно, в этой области потенциалов может легко происходить адсорбция положительно заряженных ионов; отрицательно же заряженные ионы, не обладающие сильной специфической адсорбцией, благодаря электростатическому отталкиванию сорбироваться не будут. Адсорбция нейтральных молекул (спиртов и жирных кислот) будет снижаться также действием электрического поля при достаточном удалении от потенциала, соответствующего нулю заряда электрода.

Таким образом, при таком предположении о величине потенциала нулевого заряда железного электрода становилась бы понятным преимущественная адсорбция и тормозящее действие азотсодержащих и положительно заряжающихся в растворе ингибиторов. Этот вопрос нуждается, однако, в дальнейшем исследовании.

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за внимание и советы, оказанные при выполнении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние ряда органических веществ на скорость растворения спектрально чистого железа в растворе соляной кислоты методом поляризационных кривых.

2. Показано, что азотсодержащие органические вещества основного характера понижают, а тиомочевина и некоторые ее производные повышают скорость растворения железа в кислоте.

3. Спирты и кислоты жирного ряда, а также исследованные сульфокислоты не оказывают заметного влияния на этот процесс.

4. Анализ поляризационных кривых показал, что понижение скорости растворения во всех случаях связано с уменьшением как скорости катодного процесса—разряда ионов водорода, так и анодного — перехода железа в раствор.

* Это значение, возможно, сдвинуто в положительную сторону по сравнению с нулем для чистого железа вследствие присутствия на поверхности атомов прочно связанного адсорбированного кислорода.

5. Смещение стационарного потенциала в положительную сторону, вызываемое добавлением в раствор кислоты азотсодержащих соединений, указывает на более сильное тормозящее действие ингибитора вблизи стационарного потенциала на анодный процесс по сравнению с катодным. Смещение стационарного потенциала в отрицательную сторону, вызываемое тиомочевиной, связано с более сильным ускорением анодного процесса.

6. Показано, что стимулирующее действие тиомочевины связано с образованием сероводорода при ее разложении на железном электроде. Накопление азотсодержащих продуктов разложения тиомочевины уменьшает ускоряющее действие последней.

7. Сравнены результаты поляризационных измерений с непосредственными определениями скорости растворения железа.

8. Показана связь между адсорбцией ингибитора и краевым углом и изменению величины пузырьков водорода, выделяющихся при растворении железа.

Московский государственный университет
Лаборатория электрохимии

Поступила
20. VII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кузнецов, Изучение механизма действия ингибиторов при растворении железа в кислотах. Диссертация, 1946.
2. A. Sieverts u. P. Lueg, Z. anorg. Chemie, 126, 193, 1923.
Creutzfeld W., Z. anorg. Chemie. 154. 213, 1926.
3. G. Walpert, Z. physik. Chemie, A. 151, 219, 1930.
4. Chappell, Roetheli a. McCarthy. Ind. Eng. Chem., 20. 582, 192[illegible]
5. I. Warner, Trans. Am. Elektrochem. Soc., 55. 221, 1929;
A. Thiel u. C. Kayser, Z. phys. Chem. (A) 170. 407. 1934;
H. Pirak u. W. Wanzel, Korrosion u. Metallschutz, 10, 29, 1934;
Ch. Mann, Trans. Am. Electrochem. Soc., 69, 115, 1936;
H. P. Munger, Trans. Am. Electrochem. Soc., 69. 85. 1936;
Mann, Lauer a. Hultin, Ind. Eng. Chem., 28, 159, 1936;
Laurence a. Walton, J. Phys. Chem. 46. 609, 1942;
Кренигг и Зарецкий. Коррозия и борьба с ней. 6, 15. 1940.
6. W. Machu, Korrosion und Metallschutz, 13, 1, 20, 1937; 10. 277, 1934.
7. А. Фрумкин. Труды II конференции по коррозии металлов, 1. 5. 1949;
Я. Колотыркин и А. Фрумкин. Докл. Ак. Наук СССР. 446, 451, 194[illegible]
А. Фрумкин, Я. Колотыркин. Журн. физ. хим., 15. 346, 1941.
8. Г. Чуфаров, Уральский металлист 1, 36, 1936.
9. Фоменко и Сварре, Журн. физ. хим. 13. 1297. 1939.
10. Wagner u. Traud. Z. Elektrochem. 44, 391, 1938.
11. H. Pirack u. W. Wenzel, Korrosion u. Metallschutz, 10. 290. 1934.
12. Karnitzky u. Golubew, Korrosion u. Metallschutz. 10. 190. 1934.
13. T. Hoar a. D. Havenhand. Journ. Iron a. Steel Inst., 133. 239. 1936.
14. S. Britton, T. Hoar a. U. Evans. Journ. Iron a. Steel Inst. 12[illegible] 365, 1932.
15. F. Rhodes a. W. Kuhn. Ind. Eng. Chem., 21. 1066. 1929.
16. B. Kabanow u. A. Frumkin. Z. phys. Chem. (A) 165. 433. 1933.
17. З. Иофа, Б. Кабанов, Кучинский и Чистяков, Журн. физ. хим., 13, 1105, 1929.
18. H. Fischer, Z. Elektroch., 49, 342, 376, 1943.
19. P. Thiessen, Z. Elektroch. 48, 676, 1942.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ РТУТИ В РАСТВОРАХ

М. К. Щенникова и И. А. Коршунов

Кольтгофом [1] было указано, что на поверхности ртутного электрода ет место процесс перехода двухвалентной ртути в одновалентную согно реакции

$$Hg^{\cdot\cdot} + Hg \rightleftarrows Hg_2^{\cdot\cdot}. \qquad (1)$$

Равновесная концентрация одновалентного иона составляет около 99% бщего количества содержащейся в растворе ртути, при использовании честве фона нитрата калия.

В настоящей работе исследовалось поведение иона двух- и одновалент- ртути в растворах некоторых комплексообразователей на ртутном льном электроде как в анодной, так и в катодной областях.

Исследование велось на полярографической установке, подобной описанной Кольт- м и Лейдером [2].

Ртутный капельный электрод был опущен в электролизер обычной формы, снаб- вен при помощи [illegible] для [illegible] раствора [illegible] ванным [illegible] электрода. В качестве анода большей частью использовался ванный насыщенный электрод, по отношению к которому вычислялись потенциалы электрода. Измерения производились при температуре 18±0,5° С. Во всех аях опыты велись с одним капилляром, для которого величина $m^{2/3} t^{1/6}$ имела зна- е, равное 1,74 мг$^{2/3}$·сек$^{1/6}$.

В качестве фона были взяты растворы, содержащие лимоннокислый аммоний, ннокислый аммоний и нитрат калия в различной концентрации. Ртуть вводилась в эти торы в виде закисной и окисной азотнокислой соли.

На рис. 1 приводятся анодные полярограммы, снятые с раствора 1 N нитрата калия, в который добавлялся лимоннокислый аммоний в растающих количествах.

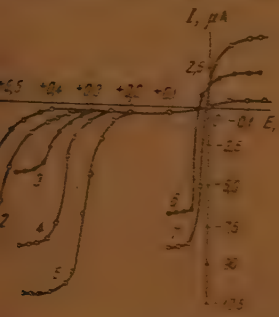


Рис. 1. Анодные кривые, полученные на фоне KNO_3:

1 — фон 1N KNO, при S=1/200; 2 — то же при S=1/100; 3 — добавлено 1 капли лимоннокислого аммония; 4 — добавлено еще 1 каплю; 5 — добавлено еще 3 капли; 6 — добавлено 1 капля раствора 1 N $Hg_2^{\cdot\cdot}$; 7 — добавлено еще 3 капли раствора 1 N $Hg_2^{\cdot\cdot}$

При окислении ртутного электрода в растворе, содержащем лимонно- ый аммоний, металл электрода переходит в ион одновалентной ртути:

$$2Hg - 2e = Hg_2^{\cdot\cdot}. \qquad (2)$$

Величина предельного тока зависит от концентрации деполяризатора нокислого аммония, с которым одновалентная ртуть образует орастворимое соединение. Образование плохо растворимого осадка

легко можно наблюдать в сравнительно концентрированных раство
лимоннокислой соли. Этот осадок покрывает поверхность ртутной ка
так как его растворение в избытке лимоннокислого аммония проте
с меньшей скоростью, чем образование одновалентного соединения.

Подобная картина была отмечена и в растворах, содержащих се
тову соль. Здесь при больших концентрациях деполяризатора на

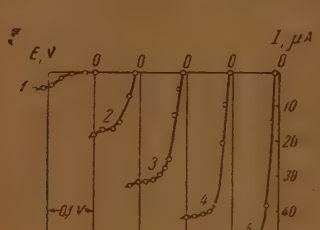


Рис. 2. Анодные волны, полученные на фоне 1 N KNO_3 и 0.5 M лимоннокислого аммония при $S=1/150$:

1 — фон; 2 — концентрация Hg^{++} $0{,}5\cdot10^{-3}$ N; 3 — $0{,}8\cdot10^{-3}$ N; 4 — $1{,}2\cdot10^{-3}$ N; 5 — $1{,}6\cdot10^{-3}$ N

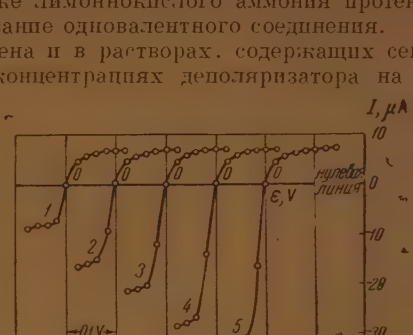


Рис. 3. Возрастание анодного тока с увеличением концентрации лимоннокислого аммония; 1 N KNO_3 и $1\cdot10^{-3}$ N Hg^{++}; снято при $S=1/200$;

1 — концентрация лимоннокислого аммония 0,2 N; 2 — 0,4 N; 3 — 0,5 N; 4 — 0,6 N; 5 — 0,7 N

верхности ртутной капли также образуется осадок, препятствующий п
вильному образованию капель и получению воспроизводимых результат

При электролизе растворов, содержащих двухвалентную ртуть, с
анодного тока возрастает прямо пропорционально количеству введен
ртути.

На рис. 2 приведены полярограммы анодных волн, полученных
электролизе растворов, содержащих в качестве фона 1 N KNO_3 и 0.5
лимоннокислый аммоний. Концентрация взятой двухвалентной рт
изменяется в пределах от $0{,}5\cdot10^{-3}$ до $1{,}6\cdot10^{-3}N$.

Зависимость между высотой анодной волны и концентрацией двух
лентного иона ртути может быть представлена в виде уравнения пря

$$I = 3{,}5 + 1{,}7\cdot10^{3}\,C\,,$$

где C — концентрация двухвалентной ртути, выраженная в молях на л

Так как двухвалентная ртуть, очевидно, не может окисляться на р
ной капле, то возрастание диффузионного тока в этом случае являе
результатом окисления одновалентной ртути, получающейся на пове
ности ртутной капли по реакции (1).

Можно полагать, что скорость электродного процесса и скорость я
реакции велики и, следовательно, анодный ток зависит от факторов д
фузии двухвалентной ртути к поверхности и ее концентрации в раств

При постоянной концентрации ртути и азотнокислого калия сила д
фузионного тока будет функцией содержания комплексообразоват
в растворе.

На рис. 3 показана эта зависимость. Анодный ток прямо пропор
нален концентрации лимоннокислого аммония:

$$I_d = 45\,C\,,$$

где C — концентрация лимоннокислого аммония в грамм-эквивалентах

Введение комплексообразователя изменяет потенциал полуволны о
ления, который перемещается в сторону менее положительных значе
с возрастанием концентрации лимоннокислой или сегнетовой соли.

зависимость и может быть выражена уравнением для растворов лимоннокислого аммония

$$\varepsilon = 0{,}265 - 0{,}065 \lg C,$$

и для растворов сегнетовой соли:

$$\varepsilon = 0{,}248 - 0{,}11 \lg C.$$

Увеличение анодного тока с ростом соли связано с возрастанием количества деполяризатора, облегчающего переход металлической ртути в одновалентный ион, который далее переходит в двухвалентную ртуть.

Повидимому, эти два процесса происходят при весьма близких потенциалах и поэтому разделения волн не удается наблюдать. Только для некоторых концентраций сегнетовой соли можно сделать качественное заключение о наличии двух ступеней на анодной поляризационной кривой.

Для растворов упомянутых солей наклон прямой в координатах $\varepsilon - \lg \frac{I}{I_d - I}$ оказался равным 0.048 и 0.054 соответственно для растворов лимоннокислого аммония и сегнетовой соли, взятых в концентрации 0.2 N. Эти величины довольно близки к теоретическому значению 0.057, справедливому для одноэлектронного электрохимического процесса. Отметим, что наклон прямой зависит от концентрации комплексообразующей соли, увеличиваясь с возрастанием содержания последней.

При использовании иодистого калия в качестве комплексообразователя не удалось получить подобные анодные предельные токи. Как будет видно из дальнейшего, иодистый калий стабилизует двухвалентную ртуть путем образования комплекса, который в этих условиях, повидимому, не восстанавливается металлической ртутью в заметных количествах.

Наличие реакции между металлической ртутью и ее двухвалентным ионом ведет к тому, что величины диффузионного тока восстановления $Hg^{\cdot\cdot}_2$ и $Hg^{\cdot\cdot}$ практически одинаковы для равных молекулярных концентраций.

Действительно, как показывают опыты, для растворов лимоннокислого аммония и сегнетовой соли предельные токи закисной и окисной форм ртути одинаковы и прямо пропорциональны концентрации последних.

Из полученных полярограмм видно, что катодная волна в координатах $\varepsilon - \lg \frac{I}{I_d - I}$ не симметрична анодной волне. Таким образом, анодный и катодный процессы, повидимому, необратимы, и при исследуемых условиях у ртутной капле равновесие

$$Hg^{\cdot\cdot}_2 \rightleftarrows 2Hg^{\cdot}$$

не имеет места.

Для катодной волны с увеличением концентрации комплексообразователя потенциал полуволны восстановления перемещается в сторону менее положительных значений при постоянной концентрации ртути. В то же время высота катодной волны остается практически постоянной в довольно широких пределах концентрации лимоннокислой или сегнетовой соли.

Для растворов двухзамещенного лимоннокислого аммония эта зависимость подчиняется уравнению

$$\varepsilon = 0{,}260 - 0{,}108 \lg C$$

для растворов сегнетовой соли:

$$\varepsilon = 0{,}218 - 0{,}106 \lg C.$$

Если теперь воспользоваться уравнением сдвига потенциала полуволны с изменением логарифма концентрации комплексообразователя (1)

$$\frac{d\varepsilon}{d \lg C} = -p \cdot \frac{0{,}057}{n}, \qquad (3)$$

то координационное число p лимоннокислого комплекса и виннокислого комплекса равно 2 для одновалентной ртути.

В растворах иодистого калия одновалентная ртуть дает диффузионный ток, равный диффузионному току двухвалентной ртути одинаковой концентрации.

Это обстоятельство легко может быть объяснено наличием в растворах иодистого калия реакции

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 4J' = HgJ_4'' + Hg, \qquad (4)$$

сопровождающейся выпадением половины первоначального количества ртути, имевшейся в исходном растворе. Значение этой реакции для полярографического анализа уже был отмечено раньше Шварцем [4].

Зависимость потенциала полуволны двухвалентной ртути от активности иодистого калия в растворе может быть охвачена уравнением

$$\varepsilon = -0{,}462 + 0{,}126 \lg C;$$

где C — активность раствора иодистого калия, что приводит к величине координационного числа, равной 4. Таким образом, двухвалентный комплекс ртути с иодистым калием при исследованных условиях имеет формулу K_2HgJ_4.

Сравнение потенциалов восстановления ртути из растворов лимоннокислой или сегнетовой соли с растворами иодистого калия позволяет сделать заключение о значительно большей прочности иодистых комплексов.

Это предположение кажется вполне естественным, если учесть весьма малую склонность одновалентной ртути к комплексообразованию.

Выводы

1. Изучено окисление и восстановление ртути в растворах, содержащих лимоннокислый аммоний, сегнетову соль и иодистый калий.

2. Показано, что в растворах, содержащих лимоннокислый аммоний и сегнетову соль, двухвалентная ртуть восстанавливается до одновалентной металлом электрода. В растворах иодистого калия двухвалентная ртуть стабилизируется путем образования комплекса формулы K_2HgJ_4.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском гос. университете
г. Горький

Поступила
11. VI. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kolthoff, J. Lingane, Polarography, N. Y., 1941.
2. J. Lingane, J. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3406, 1939.
3. J. Lingane, Chem. Rev. 29. I. 1941.
4. K. Schwarz, ZS. anal. Chem. 6, 7, 1939.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЕДИНЕНИЙ НА КИНЕТИКУ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

М. Лошкарев, В. Сотникова и А. Крюкова

Катодные осадки олова, полученные электролизом чистых растворов простых двухвалентных солей, имеют вид крупных, не связанных между бой кристаллов, быстро растущих по направлению линий тока. какие изменения температуры, плотности тока и концентрации электлита не позволяют получить отложения олова в виде плотного конгларата хотя бы относительно крупных кристаллов, например типа меди, нка и т. д.

Аналогичная картина наблюдается для свинца, серебра и некоторых гих металлов. Для этой группы очевидна связь между специфической руктурой осадка и почти полной обратимостью соответствующих катодх процессов. Только для серебра отмечалось [1] некоторое пониженпе тодного потенциала, составляющее всего лишь 10—20 mV. Наоборот, я всех металлов с повышенной поляризацией наблюдается плотная эковка относительно мелких кристаллов. В особенности это относится еталлам железной группы, осаждение которых сопровождается весьма чительной химической поляризацией.

В последнее время появилось большое количество работ, посвященных ченню улучшающего действия ряда органических добавок к электротам на структуру катодных осадков цинка [2], олова [3], свинца [4], ди [5] и других металлов. Почти во всех случаях эти добавки представют собой коллоидные или поверхностно-активные вещества. Еще Фрром [6] установлено резкое влияние на структуру оловянного осадка бавки клея и крезолсульфоновой кислоты, полученной сульфированием нического m-крезола. Хозеролом и Бредшау [7] был предложен элеколит, содержащий β-нафтол, крезолсульфоновую и лизальбиновую кисты. Во всех этих случаях наблюдалось резкое изменение структуры дка, именно рост по направлению линий тока отдельных крупх не связанных кристаллов уступал место ровному, плотному мелкоисталлическому отложению. Поэтому можно было предполагать, что дение в электролит коллоидных и поверхностно-активных веществ лводит к росту химической поляризации за счет замедления разряда и кристаллизационных процессов.

В одной из работ [8] нам удалось установить наличие высокой химичей поляризации и специфический ход кривой η/D для крезолсульфого электролита. Однако значительная концентрация крезолсульфой кислоты (30—60 г/л) и наличие многих примесей в ней (технический одукт) не позволили нам сделать однозначных выводов о механизме ее ствия и в особенности о тех активных началах, которые обуславливали кое повышение поляризации. Между тем, Ферстером и позднее Лайром (для добавки фенола) был установлено, что резкое изменение свойосадка определяется не основным добавляемым компонентом, а спутами неизвестного происхождения, находящимися в техническом проте. Этот вывод согласуется с нашими наблюдениями, согласно которым ляризация значительно падает с повышением чистоты крезола и резко исит от условий его сульфирования.

Таким образом, представляется значительный интерес [illegible] сть влия[illegible] ряда [illegible] на кинетику дроб[illegible] осаждения олова.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

[illegible]

[illegible] и чистыми [illegible] олова.

[illegible] в [illegible] плотность [illegible] и капиллярно-активных веществ. [illegible] [illegible] и чистыми [illegible] [illegible] [illegible]

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Концентрация электролита в мэ	$D_{пр}$ в мА/см²	Группа
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6	Ксилиол	0,005	1,25	III
		[illegible]	[illegible]	9	Хлоф	[illegible]	[illegible]	
		[illegible]	[illegible]	14	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]			0,5	5,5	III
		[illegible]	[illegible]	11	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	12	[illegible]	0,005	9,[illegible]	
					Алифатические кислоты			
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
				2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
				3	Трибензилкислота	—	1,0	IV
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4	[illegible]	—	0,5	III
		[illegible]	[illegible]	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
		[illegible]	[illegible]	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
		[illegible]	[illegible]	8	[illegible]	—	[illegible]	
		[illegible]	[illegible]		[illegible]	—	[illegible]	
					Ароматические кислоты			
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	Бензойная кислота	—	0,3	IV
				2	Тимол и дифенилмасляная кислоты	—	0,16	IV
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3	Жидкость 1 гдл	—	10	I

β-нафтола, с ростом C предельный ток асимптотически приближается к ми нимальному значению, соответствующему, повидимому, полному насы щению поверхности.

Интересен параллелизм между величиной $D_{пр}$ и структурой поверхност осадка. Во всех случаях меньшим величинам предельного тока соответ ствуют более плотные и мелкозернистые отложения. При переходе к добав кам, дающим самые низкие предельные токи, характерно также почти пол ное прекращение неравномерности пространственного роста кристаллов Из таких растворов можно получить зеркальные отложения олова, для ко торых обычным микроскопическим методом уже не удается определит возвышения отдельных кристаллов.

С описанной точки зрения добавками, наиболее сильно замедляющим разряд ионов олова, являются: α- и β-нафтолы, тимол, ксиленол, диф нил- и трибензил-амины. Их действие уже в очень небольших концентра циях значительно выше влияния крезолсульфоновой кислоты. Зависимост потенциала от плотности тока для электролитов с такими «активными добавками показана в табл. 2.

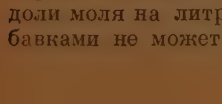
Таблица

Поляризация при осаждении олова из растворов, содержащих различные органические соединения

Состав электролита: 0,25N $SnSO_4$, 2N H_2SO_4, желатины 1 г/л, концентрация добавки 0,005 м/л; температура 18°С

№ п/п	D, mA/см²	Значения поляризации (ηmv) и выхода по току (A) для различных добавок										
		Тимол		α-Нафтол		β-Нафтол		Дифениламин		Ксиленол		
		η	A	η	A	η	A	η	A	D	η	A
1	0,05	1,1	100	2,0	100	2,8	100	1,5	100	0,1	0,5	100
2	0,10	2,8	100	4,2	100	5,0	100	3,0	100	0,2	1,5	100
3	0,15	5,0	100	7,0	100	8,7	100	5,2	100	0,3	2,5	100
4	0,20	7,2	100	10,3	100	13,0	100	7,7	100	0,4	3,8	100
5	0,25	10,0	100	15,0	100	20,0	100	11,3	100	0,5	5,5	100
6	0,30	13,5	100	21,5	100	36,2	100	17,5	100	0,6	7,2	100
7	0,35	—		30,5	100	—		28,0	100	0,7	9,8	100
8	0,40	26,5	100	49,0	100	58,5	100	232,0	100	0,8	13,0	100
9	0,50	205	100	215,0	100	—	—	—	—	1,0	20,0	100
10	0,60	—	—	265,0	100	150,5	100	—	—	1,2	49,0	100
11	1,00	260,0	97,4	355,0	97,7	237,5	98,0	280,0	88,7	1,4	274,0	100
12	1,40	—	—	418,0	97,6	335,5	88,9	—		2,0	309,0	100
13	2,00	366,0	97,2	458,0	97,0	400,0	84,0	324,5	84,6	3,0	364,0	88
14	3,00	400,0	96,0	496,0	95,2	435,5	83,0	347,0	81,0	4,0	400,5	86
15	4,00	429,0	95,3	525,0	90,1	460,5	82,0	358,5	78,3	6,0	448,0	85
16	6,00	467,5	87,0	556,0	85,0	503,5	81,0	380,0	75,8	10,0	496,0	84
17	10,00	517,0	83,4	591,0	83,4	553,0	77,0	409,5	70,2	14,0	526,0	84
18	14,00	548,0	82,5	610,5	78,7	581,5	75,0	432,0	67,2	20,0	556,0	83
19	20,00	574,0	81,2	628,0	70,9	610,0	73,0	454,0	63,9	30,0	592,0	70
20	30,00	593,0	71,3	648,0	67,8	635,0	65,0	469,0	60,0	40,0	614,0	65
21	40,00	512,0	68,5	662,0	62,3	648,5	57,5	485,0	56,3	50,0	624,0	63
22	50,00	622,0	59,8	681,0	62,0	653,5	48,0	498,0	55,5	60,0	629,0	59
23	60,00	632,0	50,9	691,0	61,2	659,5	42,0	596,0	54,6	80,0	636,0	4[illegible]

Причину такого влияния органических добавок на кинетику осаждени олова следует искать или в комплексообразовании или в адсорбци Если для технических крезолсульфоновых ванн с концентраци



30—100 г/л еще в какой-то степени могла обсуждать первая возможность, то для электролитов, содержащих сотые и тысячны доли моля на литр органических веществ, комплексообразование с до бавками не может привести к значительному изменению η. Поэтому н

ичие высокой поляризации при осаждении олова из электролитов тако-
о типа, повидимому, связано с адсорбционными процессами.

Исследование первого участка кривой

Как и для технических сульфоновых электролитов, первый участок на-
оминает типичную кривую концентрационной поляризации. Зависимость
D для него, как следует из рис. 2, хорошо укладывается в уравнение

$$\eta = 0{,}029 \lg \left(1 - \frac{D}{D_{\text{пр}}}\right). \qquad (1)$$

Нельзя, однако, объяснить это изменение потенциала обычной замед-
енностью диффузии ионов Sn^{++} ко всей поверхности катода, так как зна

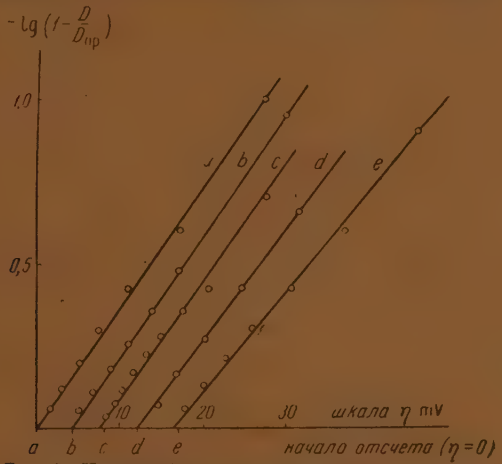


Рис. 2. Исследование первого участка кривых η/D для растворов с добавками:

a—дифениламина; *b*—тимола; *c*—циклогенола; *d*— β-нафтола; *e* — α-нафтола. Содержание желатины 1 г/л; добавок 0,005 моль/л

ния предельных токов в аналогичных условиях для чистых растворов
льфатов большинства металлов составляют 10—15 mA/см², т. е. в
ятки раз выше наблюдаемой нами величины.

Понижение предельного тока может быть обусловлено:

1) образованием медленно диссоциирующих комплексов с серной
слотой и автокомплексов; роль органических добавок в этом случае
лась бы к предупреждению свободного роста отдельных кристаллов
счет адсорбции без какого-либо особого влияния на разряд ионов Sn^{++};

2) специфическим действием адсорбирующихся капиллярно-активных
ществ на кинетику катодного выделения олова.

Выбор между этими двумя возможностями определяется величиной
дельного тока для чистых растворов $SnSO_4$. Для оловянных растворов,
одержащих добавок, точное непосредственное измерение $D_{\text{пр}}$ невозмож-
в силу резкого увеличения поверхности во время электролиза. Поэтому
определения предельного тока мы выделяли олово на неподвижном
тном катоде, идеально гладкая поверхность которого давала нам
можность найти его наименьшее значение. Для уменьшения обнару-
ного акад. Фрумкиным и сотрудниками влияния поверхностного дви-
ния ртути в электрическом поле измерения производились в цилиндри-
ком электролизере (d=20 и h=150 мм), на дно которого наливалась
ть, а в верхней части помещался дисковый анод такого же диаметра.
ое расположение электродов способствовало наиболее равномерному

и нормальному по отношению к поверхности распределению линий тока.

В табл. 3 приведены предельные токи для растворов сульфатов меди и олова различных концентраций, а также значения $D_{пр}$ для выделения меди на твердом катоде из тех же растворов. Аналогичные измерения нами произведены и для других металлов. Во всех случаях $D_{пр}$ на твердом электроде незначительно превышали их величины для ртутного катода.

Таблица 3

Предельные токи для чистых растворов $CuSO_4$ и $SnSO_4$
Температура 18° С; электролит неподвижный

№ п/п	Состав электролита, в г-экв/л			Величина $D_{пр}$ в mA/см²	
	катион	конц. катиона	конц. H_2SO_4	Hg-катод	тверд. катод
1	Cu^{++}	0,25	2,00	10,5	11,2
2		0,20	1,60	8,1	8,6
3		0,15	1,20	6,1	6,4
4		0,10	0,80	4,0	4,4
5		0,05	0,40	2,0	2,2
6	Sn^{++}	0,25	2,00	11,0	—
7		0,20	1,60	8,8	—
8		0,15	1,20	6,6	—
9		0,10	0,80	4,25	—
10		0,05	0,40	2,2	—

Таким образом, предельный ток для не содержащего добавок раствора $SnSO_4$ в принятых условиях для гладкого электрода должен составлять около 11—12 mA/см². Быстрые непосредственные измерения его в тех же условиях на твердом катоде давали несколько преувеличенные и колеблющиеся значения порядка 13—15 mA/см². Эти данные снимают вопрос о связи первого участка кривой с возможным комплексообразованием.

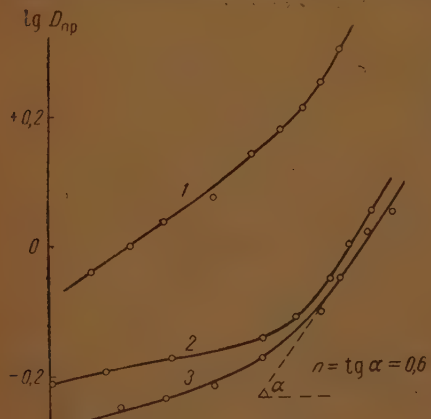


Рис. 3. Зависимость коэффициента n в уравнении Левича от числа оборотов дискового катода для растворов с добавками:
1—ксиленола; *2*—тимола; *3*—α-нафтола

Пропорциональность предельного тока концентрации $SnSO_4$ (табл. 4) и возрастание его при размешивании раствора несомненно указывают на его диффузионный характер.

К такому же выводу приводят результаты измерений предельного тока на вращающемся дисковом катоде, представленные на рис. 3. При относительно высоких скоростях вращения ω, в согласии с вычислениями Левича [9], в зависимости

$$D_{пр} = k \cdot \omega^n \qquad (2)$$

величина n приближается к 0,5. Пониженное значение n при малых скоростях, повидимому, объясняется различной вязкостью по толщине диффузионного слоя вследствие адсорбции коллоида на поверхности электрода. При уменьшении толщины диффузионного слоя до размеров адсорб

ного слоя коллоидов вязкость становится постоянной и n достигает буемого значения.

Таблица 4

Зависимость предельного тока от концентрации ионов олова, перемешивания и температуры

Состав электролита: $SnSO_4$, $2N H_2SO_4$, желатины 1 г/л, β-нафтола 0,005 м/л (насыщ.)

№ п/п	Нормальность	t° C	$D_{пр.}$	Перемешивание
1	0,032	18°	0,040	без перемешивания
2	0,065	18°	0,114	
3	0,250	18°	0,340	
4	0,500	18°	0,640	
5	0,750	18°	0,900	
6	1,000	18°	1,200	
7	0,250	18°	1,000	сильное перемешивание
8	0,500	25°	1,600	
9	0,500	30°	2,500	
10	0,500	40°	6,400	без перемешивания
11	0,500	50°	11,700	
12	0,500	60°	15,400	

Наиболее вероятное объяснение указанного хода поляризационной вой может быть дано на основании предположения о появлении на элек- де прочного слоя адсорбированных молекул капиллярно-активных и лоидных веществ, закрывающих почти всю его поверхность. В этом нае разряд становится возможным лишь на отдельных свободных местах видимому, преимущественно в углублениях, где адсорбция меньше). Таким образом, открытое сечение электрода во много раз уменьшается, лу чего предельная плотность тока, отнесенная к общей поверхности, новится очень низкой. Разряд на основной закрытой части поверхности трода требует значительно более высокого потенциала, в силу чего, ная с предельной плотности тока, поляризация резко возрастает. Устойчивость такой пленки адсорбированных молекул понижается стом температуры, что приводит к увеличению свободных мест и, сле- тельно, к повышению предельного тока. Как это следует из табл. 4, переходе от температуры 18° к температуре 40° $D_{пр}$ возрастает в 10 раз. актерно, что одновременно наблюдается значительное ухудшение по- ности осадка и вновь проявляется стремление к дендритному росту таллов.

Область высоких поляризаций

Дальнейшее увеличение тока после достижения $D_{пр}$ приводит к разряду на местах, занятых адсорбированными молекулами, или в сфере не- редственного влияния их электрических полей. При этом наличие у них тоянного дипольного момента, а также сдвиг электронных оболочек орону раствора вследствие отрицательного заряда катода способствует ичению связи между адсорбированными молекулами и ионами Sn^{++}. дается, таким образом, дополнительный потенциальный барьер, при- щий к увеличению поляризации. Вероятное также в этом случае уве- ение расстояния между поверхностью кристалла и ионами в момент ряда действует в том же направлении.

Однако можно исходить и из предпосылки полного запрета разряда на тых местах. В этом случае повышение силы тока не должно происхо- до тех пор, пока не будет достигнут потенциал начала десорбции ленных капиллярно-активных веществ. Затем, по достижении этой ве-

личины, сила тока может вновь изменяться, возрастая с повышен потенциала, что является следствием уменьшения поверхностной конц трации адсорбированных молекул.

Зависимость поляризации от плотности тока для третьего участка к вой удовлетворительно укладывается в уравнение:

$$\eta = a - b \lg (DA - D_{пр}),$$

которое может трактоваться как следствие замедленного разряда занятых местах.

На рис. 4 приведены результаты такого пересчета данных табл. 2. З чение предельных токов в уравнении (3) несколько выше, чем для перв участка, охватываемого уравнением (1). Так, например, для доба

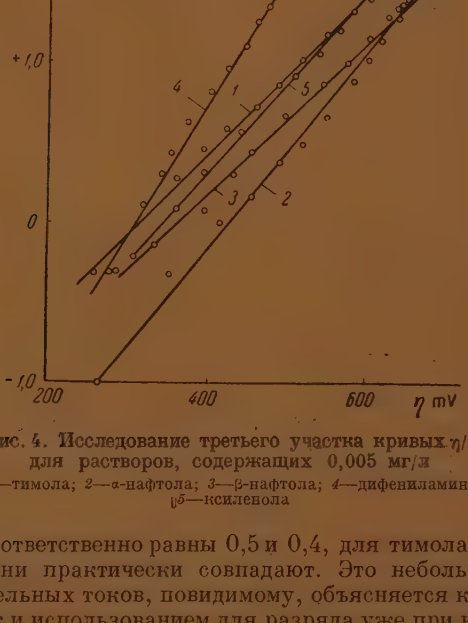


Рис. 4. Исследование третьего участка кривых η/D для растворов, содержащих 0,005 мг/л

1—тимола; *2*—α-нафтола; *3*—β-нафтола; *4*—дифениламина; *5*—ксиленола

β-нафтола они соответственно равны 0,5 и 0,4, для тимола 0,45 и 0,4. Д дифениламина они практически совпадают. Это небольшое различие величинах предельных токов, повидимому, объясняется как перестройк поверхности, так и использованием для разряда уже при небольшом по шении поляризации дополнительных мест, осаждение на которых в отс ствии η еще затруднено.

Предлогарифмический коэффициент b в зависимости от сорта доба колеблется в пределах 150 — 200 mV, что дает значение $\alpha = 0{,}17 - 0$ вместо обычной величины 0,5. Такое понижение α можно допустить, е учесть специфическое влияние адсорбированных молекул на ход и взаи ное расположение кривых потенциальной энергии связи иона Sn^{++} с ра вором и кристаллической решеткой по Фрумкину и Поляни [10].

Таким образом, опытный материал не противоречит первому пред ложению. Однако в силу показательной зависимости адсорбции от пот циала логарифмический ход кривой, повидимому, должен наблюдат и для второго, чисто десорбционного механизма. В связи с этим предст ляло интерес сопоставить значения E для высоких токов с потенциала соответствующих добавок. Последние мы определили с помощью элект капиллярных кривых ртути. Результаты этих измерений, отнесенны водородной шкале, даны на рис. 5. Для сравнения приведены также к

ю E/D для осаждения Sn из соответствующих растворов. При сопостав-
ении этих данных нужно учитывать различие в адсорбентах и, следо-
тельно, неизбежность некоторого расхождения сравниваемых величин.

Характерно, что поляризация при высоких D(20—30 mA/см²) и по-
циалы совпадения отрицательных ветвей электрокапиллярных кри-
ых для чистого раствора Na_2SO_4 и с добавками (0.005 м/л) повышаются
одной и той же последовательности от дифениламина к α-нафтолу. В этих
реходах сохраняется даже количественное совпадение. Так, для
mA/см² $\Delta\eta$ при переходе от
фениламина к α-нафтолу со-
авляет 174 mV, сдвиг же точек
впадения электрокапилляр-
ых кривых —200. Для раство-
в с добавками дифениламина
тимола $\Delta\eta$=120mV и ΔE_{Hg}=
100mV. Наконец, поляриза-
онные кривые растворов с α-
β-нафтолами отличаются на
mV, а соответствующие точ-
электрокапиллярных кри-
х совпадают.

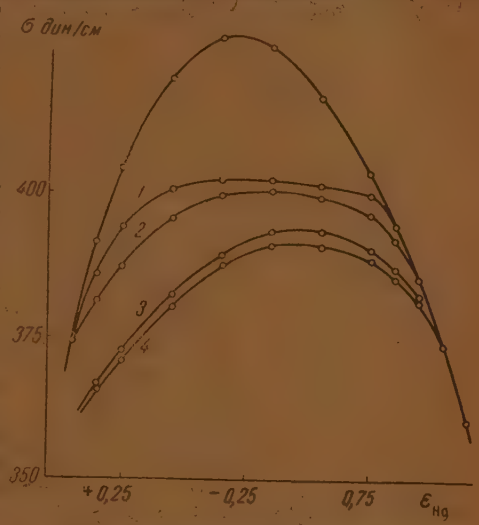


Рис. 5. Электрокапиллярные кривые для растворов чистого Na_2SO_4 и с добавками 0,005 м/л:
1—дифениламина; 2—тимола; 3—β-нафтола; 4—α-нафтола

Повышение плотности тока
ле $D_{пр}$ начинается при по-
циалах, соответствующих
ходящей ветви электрока-
лярной кривой и лежащих
ду значениями максимума
очек совпадения кривых для
твора чистого Na_2SO_4 и с до-
ками. В этой области на
ти по мере увеличения по-
циала происходит сначала
начительная, а затем все бо-
возрастающая десорбция
рхностно-активных молекул. При поляризации электрода во время
ждения олова из исследуемых растворов должна наблюдаться анало-
ная картина, в силу которой, начиная с некоторого значения η, сила
должна повышаться вследствие увеличения свободных мест. В обла-
высоких D, где десорбция уже весьма значительна, потенциал ка-
может приближаться к E_{Hg} для точек совпадения электрокапил-
ных кривых. В наших опытах для D=30 mA/см² разность
—E_{Sn} составляет 150 mV. Таким образом, повышение плотности тока с
енциалом на третьем участке должно быть в значительной степени
зано с десорбцией органических добавок.

3 1944 г. Каданер [11], повторяя наши опыты по изучению поляриза-
при осаждении олова из технических крезолсульфоновых электро-
в получил совпадающие результаты. Однако трактовка некоторых
осов в этой работе ошибочна, в связи с чем на их рассмотрении мы
новимся подробнее. Автор утверждает, что:

) наступление предельного тока происходит вследствие адсорбции
ноидов, а не капиллярно-активных веществ; последние лишь несколько
ивают их действие, при этом величина предельного тока определяется
форезом коллоидов;

) причина повышения силы тока на третьем участке кривой заключа-
в срыве выделяющимся водородом адсорбированных частичек кол-
а.

ак указывалось, величина предельного тока для чистого раствора,
ержащего 0,25 н. $NSnSO_4$ и $2NH_2SO_4$, составляет 1 максимальной

12—15 mA/см². В тех же условиях присутствие желатины в количестве 1 г/л уменьшает $D_{пр}$ лишь до 10 mA/см². Однако дополнительное введение 0,005 м/л β-нафтола снижает $D_{пр}$ до 0,4 mA/см². Естественно, что утверждать только «о некотором усилении действия коллоида» при введении капиллярно-активных веществ уже нельзя. Повидимому, роль коллоида, при совместном его введении с капиллярно-активными веществами в электролит, сводится к затруднению диффузии ионов олова к свободным местам вследствие наличия на поверхности кристаллов его адсорбированных полислоев.

Предельные токи резко понижаются с увеличением концентрации найденных «активных» добавок. Можно ожидать, что при значительных их содержаниях $D_{пр}$ будут очень низкими и без введения коллоида. Незначительная растворимость найденных веществ не дает возможности проверить это предположение. Однако одновременное насыщение не содержащего коллоида раствора β-нафтолом, тимолом и дифениламином снижает $D_{пр}$ до 1 mA/см² и приводит к получению светлых мелкокристаллических отложений.

Действие же только одних коллоидных веществ, вследствие малой устойчивости и рыхлости адсорбционных пленок, сводится лишь к некоторому замедлению игольчатого роста осадка, в силу чего становится возможным измерение перегиба кривой обычной концентрационной поляризации. Сброс потенциала в этом случае происходит до области выделения водорода, а вся кривая представляет собой типичный случай разряда двух ионов, один из которых выделяется на предельной плотности тока.

Незначительное понижение предельного тока в основном объясняется увеличением вязкости приэлектродных слоев. Таким образом, присутствие одного коллоида не приводит к появлению значительной химической поляризации. Полученные из таких растворов осадки олова при любых D обладают рыхлой крупнокристаллической структурой.

Из сказанного также следует, что при совместном введении коллоида и «активных» добавок нельзя искать причину наступления предельного тока в катафорезе. Заметим также, что последний в сильно проводящих растворах практически отсутствует, а отложения олова, начиная с самых низких плотностей тока, плотны и мелкокристалличны.

Для подтверждения второго предположения приводятся два факта — значительное выделение водорода во время подъема кривой и пульсации потенциала при некоторых плотностях тока, сопровождающаяся периодическими выделениями водорода. Наиболее же вероятная причина периодических колебаний потенциала, наблюдаемых при $D = D_{пр}$, кроется в изменении предельного тока вследствие размешивания электролита водородом. Выделяющийся при переходе к предельным токам водород накапливается на электроде, затем, отрываясь, перемешивает приэлектродный слой, вследствие чего диффузия Sn^{++} повышается и величина $D_{пр}$ возрастает. Вследствие этого потенциал электрода резко изменяется в положительную сторону, выделение водорода прекращается, и по мере замедления диффузии возникает новый скачок потенциала. Наконец, нам удалось установить, что при повышенной температуре на значительном интервале третьего участка водород вообще не выделяется, а между тем ход кривой η/i сохраняется. Так, для раствора, содержащего 0,25N $SnSO_4$, 2N H_2SO_4, 0,005 м/л β-нафтола и 1 г/л желатины, при температуре 50°C, выход по току на олово сохраняется по 100% до $D = 10$ mA/см², между тем как $D_{пр} = 4$mA/см².

Изложенный опытный материал удовлетворительно объясняется образованием на поверхности растущего осадка слоя адсорбированных молекул, затрудняющих катодное выделение олова.

Происходящее при этом очень большое понижение предельного тока объясняется незначительным количеством мест, остающихся свободными для разряда. В силу резкой замедленности процесса разряда на остальной

ти поверхности электрода дальнейшее повышение плотности тока про-
ходит лишь после того, как будет достигнуто значение потенциала,
рактерное для начала десорбции введенных органических добавок.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность акад.
Н. Фрумкину за ценные указания и советы.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние ряда чистых коллоидных и капиллярно-активных
бавок к электролиту на кинетику катодного осаждения олова из серно-
слых растворов. Установлено, что введение в электролит незначитель-
х количеств α- и β-нафтолов, ксиленола, тимола, дифениламина и трибен-
ламина приводит к появлению химической поляризации, которая воз-
стает при одновременной добавке коллоидных веществ.

2. Кривая η/D для растворов имеет сложный ход, указывающий на
личие различных механизмов разряда при очень малых и высоких плот-
стях тока. В области низких D выделение сопровождается только
нцентрационной поляризацией, обусловленной замедленной диффузией
ионов Sn^{++}к немногочисленным свободным местам поверхности. По до-
жении предельного тока, величина которого в десятки раз меньше,
для чистых растворов, потенциал катода резко понижается и затем
а тока вновь монотонно возрастает с ростом η.

3. Для последнего участка во всех случаях установлена логарифмиче-
я связь между поляризацией и током разряда на занятых местах
$A-D_{пр}$), согласующаяся с ранее описанным замедлением разряда ионов
$^{++}$из растворов технической крезолсульфоновой кислоты.

4. Высказано предположение о том, что изменение плотности тока
отенциалом на третьем участке кривой в значительной мере связано
есорбцией органических молекул с поверхности катодного осадка.

Ивановский химико-технологический институт
г. Иваново

Поступила
31. VII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

rdey, Gruz u. Volmer, Z. phys. Chem. 157, 165, 182, 1931.
аграмян, Труды второй конференции по коррозии металлов, стр. 149, 1940.
hompson, Trans. Amer. Electroch. Soc. 50, 193, 1926.
удрявцев и Никифорова, Коррозия и борьба с ней, 5—6, 231, 1939.
oerster u. Deckert, Zeit. f. Electroch., 36, 901, 1930;
aul R. Pine, Trans. Electroch. Soc. 80, 631, 1942.
еляев, Электролитическое свинцование, Госхимтехиздат, 1939; F. Mathers
R. Forney, Trans. Amer. Electroch. Soc. 76, 371, 1939;
тендер, Журн. прикл. хим. 17, 299, 1944.
rockman, Metallwaren Ind., 17, 255, 1937.
Левин, Журн. прикл. хим. 14, 74, 1941.
oerster u. Fischer, Zeit. für Elektroch., 32, 525, 1926.
othersoll a. Bradshaw, Journal of the Electrodeposit Techn. Soc.,
13, 1937.
Лошкарев, О. Есин и В. Сотникова, Журн. общ. хим. 9, 1412,
939.
Г. Левич, Журн. физ. хим. 18, 335, 1944.
. Н. Фрумкин, Zischr. für Physik Chem. (A) 160, 116, 1935.
oriuti u. Polanyi, Acta physicochimica URSS, 2, 505, 1935.
аданер, Электролитическое лужение 1945.

О НОВОМ КЛАССЕ ИНГИБИТОРОВ-ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Г. Далецкий

Изучая процессы полимеризации стирола и других винильных производ-х, я обнаружил весьма эффективное тормозящее действие, оказывае-е на скорость полимеризации металлами подгруппы меди (медь, серебро, лото). В обширной литературе по вопросу о торможении реакций нет азаний на упомянутое выше свойство этих металлов, имеется лишь льшое число данных о действии, главным образом, органических замед-телей полимеризации (например, гидрохинона, пирогаллола, бренц-техина и др.).

Было изучено влияние на полимеризацию коллоидной меди и се лей, а также действие других металлов подгруппы меди.

Ниже приведены результаты опытов по полимеризации стирола чи-ого и с присадкой металлического ингибитора. Хлорное золото (0,005% расчете на металл) растворялось в мономере. Медь и серебро вводились виде окисей, и содержание металла, перешедшего в раствор, определя-ть в стироле после его полимеризации. (Можно также вносить заданные

Таблица

менение вязкости стирола в зависимости от присадки, температуры и времени полимеризации

лимеризация: 2 часа при 120°. Содержание полимера: в чистом продукте —28,16%; в стироле с присадкой 0,0124% металлической меди — 0,189%
28,16 : 0,189—119 : 1

ер ла	Материал	Вязкость	$\eta_1 : \eta_2$	$\eta_1 : \eta_p$	t	T°	Час.
	Мономер	0,0095	1	—	22,5	0	0
	Полимер:						
	чистый	2922	308230	1	22,5	152°	2
	с коллоидным золотом	2,4	263,3	0,00091	22,5		
	с коллоидным серебром	484	51373	0,165	22,5		
	с коллоидной медью	974	102743	0,327	22,5		
	Полистирол:						
	чистый	30 715		1	110°	80°	40
	с гидрохиноном	2 429		0,079	110°		
	с коллоидным золотом	2 511		0,082	110°		
	с медью (соль)	4 269		0,139	110°		
	Полистирол:						
	чистый	71 140		1	110°	130°	40
	с гидрохиноном	9 218		0,129	110°		
	с коллоидным золотом	11 367		0,164	110°		

ичества пальмитатов или олеатов металлов, прибавляя в этом случае чистому стиролу контрольной ампулы соответствующий процент паль-тиновой или олеиновой кислоты.) Точных данных о содержании серебра

дать нельзя, так как, несмотря на тщательную очистку мономера хлоридов (присутствие которых обусловлено технологией получения ст рола), следы их могли связать часть внесенного серебра. Концентраци металлического серебра можно грубо оценить в 0,01 — 0,02%.

Образцы стирола в запаянных ампулах, вместе с контрольными, с держащими чистый мономер, помещались в термостат. Одновремен исследовались образцы стирола, стабилизованные насыщенным раствор гидрохинона. Результаты исследования приведены ниже; в таблице, п мимо значений вязкости в пуазах, приведены: отношение вязкостей да ного полимера и мономера $\eta : \eta_m$; отношение вязкости полистирола с пр садкой ингибитора к вязкости чистого полимера $\eta : \eta_p$; t°—температу определения вязкости, T и τ — температура и длительность полимер зации.

Содержание меди в образце № 5—0,0121%, в № 9—0,0129%. По своем стабилизирующему действию при обычной температуре медь почти уступает гидрохинону. За 3 месяца при 20—22° вязкость образцов ст рола, стабилизованных медью (0,0130%) и гидрохиноном (насыщенн раствор), почти не изменилась. Весьма эффективно действие медных сол и при повышенной температуре. В то время как при полимеризации ч стого мономера при 56° в течение 6 суток вязкость его возросла в 155 0 раз по сравнению с вязкостью мономера и за 20 суток он заполимериз вался практически нацело, вязкость мономера, содержащего 0,0126 меди в виде соли, возросла за 20 суток при 56° только в 3,62 раза.

Выводы

1. Найден новый класс ингибиторов-замедлителей полимеризац стирола: металлы подгруппы меди.

2. Эффективность действия коллоидных металлов растет от меди золоту.

3. Тормозящее действие быстро падает с повышением температур полимеризации.

4. По эффективности своего действия—при низких температурах мед при высоких золото даже в малых концентрациях не уступает насыщенно раствору гидрохинона.

5. Распространенное мнение о том, что роль ингибитора сводится и ключительно к дезактивации кислорода и перекисей, стимулирующ процесс полимеризации, должно быть пересмотрено. Золото не могло св зывать кислород в условиях наших опытов.

Саратовский государственный
университет
Саратов

Поступила
3. VIII. 1946

ЗСЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД СВЕРХВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Л. Верещагин, В. Деревицкая, З. Роговин

Процесс полимеризации ненасыщенных соединений может быть акти-ірован действием различных факторов. Наибольшее значение среди раз-ичных методов полимеризации ненасыщенных соединений получили [1]: олимеризация в присутствии катализаторов или инициаторов (катали-ическая полимеризация), полимеризация при повышенных температурах ермическая полимеризация), полимеризация под действием световых, частности ультрафиолетовых, лучей (фотополимеризация).

Активация процесса полимеризации возможна и другими методами; з них наибольший научный и технологический интерес представляет олимеризация под высоким давлением. В последнее время метод полиме-ізации под высоким давлением получил промышленное применение при олимеризации этилена. Получение полиэтилена (политена), — одного з наиболее высококачественных электроизоляционных материалов, осу-ествлено лишь под давлением в 1000 — 2000 атм [2].

Исследованию этого вопроса посвящен ряд работ. Бриджмен и Коннант 3] исследовали полимеризацию изопрена, 2,3-диметилбутадиена, стирола индена при 20° и давлении до 9000 атм; полимеризация изопрена прово-лась ими и при давлении в 12 000 атм.

Тамман и Паппе [4] исследовали полимеризацию стирола, изопрена, дена, винилацетата и диметилбутадиена в интервале давлений от 500 3000 атм. По данным этих авторов, повышение давления резко увеличи-ет скорость процесса полимеризации. Однако эти данные, как и дан-е других исследователей, — в основном качественные. Определение изме-ния молекулярного веса полимера, выходов полимера при изменении ловий полимеризации, авторами не проводилось.

Можно отметить работу Старкуэзера [5] по полимеризации стирола, инилацетата и различных диеновых соединений при давлениях до 7000 м, а также других соединений, полимеризация которых протекает не по пному механизму (окись этилена, касторовое масло и др.); Коннанта и етерсена [6] и Коннанта и Тонберга [7], исследовавших полимеризацию юпрена при давлениях до 12 000 атм, при 20° в присутствии и в отсут-вии кислорода. На основании полученных данных эти исследователи оходят к выводу, что те реакции, которые не протекают при нормаль-м давлении, не будут протекать и при высоком давлении. По их мнению вышение давления значительно ускоряет лишь те реакции, которые ут, хотя и с меньшей скоростью, при нормальном давлении.

Неправильность этого утверждения очевидна хотя бы из факта полиме-зации под высоким давлением этилена, который, как известно, не дает сокомолекулярных продуктов при нормальном давлении ни в присут-вии катализаторов, ни при повышенной температуре. Полимеризация етальдегида и акролеина исследовалась Фассетом и Гибсоном [8].

Большинство указанных исследователей вели полимеризацию при высо-их и сверхвысоких давлениях, но при нормальной температуре. Уско-нию процесса полимеризации одновременным повышением давления температуры посвящены работы Шапиро, Линтседа и Ньюита [9], иссле-вавших полимеризацию различных соединений, в том числе метилстиро-и диметилстирола при температурах 100 — 160° и давлениях до 1000 атм.

В результате получен ряд предварительных ценных и интересных данны об условиях полимеризации различных ненасыщенных соединений пр сверхвысоких давлениях.

Однако все эти исследования, не будучи систематическими и количес венными, не дают возможности ответить на ряд принципиальных вопросо без выяснения которых невозможно, по нашему мнению, изучение меха низма процесса полимеризации под сверхвысоким давлением и устано ление целесообразности и пределов применимости метода полимеризаци под сверхвысоким давлением в промышленных условиях.

К числу этих вопросов относятся следующие:

1. Изменение молекулярного веса полимера при полимеризации пр различных давлениях, но при одинаковой температуре.

2. Взаимное влияние температуры и давления на скорость полимери зации и молекулярный вес получаемого полимера.

3. Сравнительная эффективность действия различных факторов, акти вирующих процесс полимеризации (температура, количество катализа тора, давление), и, в частности, сравнительное изучение свойств полиме ров, получаемых при одинаковой скорости процесса полимеризации, н при активации процесса различными методами.

4. Возможность осуществления при высоком давлении тех реакци полимеризации, которые не имеют места при нормальном давлении.

Необходимо также указать, что продукты, получаемые при полиме ризации при высоком давлении, ввиду отсутствия примесей катализате ров или эмульгаторов, должны быть более однородными и обладать боле высокими электроизоляционными свойствами, что имеет особое значени для ряда отраслей промышленности.

Исходя из этих соображений, мы считали необходимым систематическ исследовать полимеризацию ненасыщенных соединений при высоких сверхвысоких давлениях в широком интервале температур.

Приводимые результаты полимеризации метилметакрилата при высо ких давлениях представляют первое сообщение из проводимых нами ис следований процесса полимеризации винильных соединений при высоки давлениях и повышенных температурах.

Методика работы

Полимеризация метилметакрилата велась в стеклянных ампулах. Давление со давалось при помощи масла. Для изолирования метилметакрилата от масла приме нялся ртутный затвор. Создание давления осуществлялось следующим образом. Сте лянная ампула, заполненная мономером, погружалась в стальную ампулу (рис. 1 Погружение осуществлялось таким образом, чтобы оттянутый открытый конец сте лянной ампулы находился в съуженной части *C* стальной ампулы. Затем к стально ампуле привинчивались крышка *A* и нижний стаканчик *B*, пополненный ртуть В верхней части стаканчика *B* имеются два отверстия, через которые подается масл Масло давит на ртуть, которая передает давление на мономер. Стальная ампула погру жается в реактор. Давление масла (до 5000 атм) создавалось гидравлическим компре сором производительностью 1,5 л в час, конструкции Л. Ф. Верещагина [10]. Точна регулировка давления и снятие давления после окончания эксперимента осущест вляются вентилем, заканчивающимся иглой, закрывающей выход масла из цилинд гидрокомпрессора в отводную сливную трубку.

Реактор, в котором ведется полимеризация, представляет собой стальной толст стенный цилиндр с внешним диаметром 90 мм и внутренним диаметром 20 мм. Разре реактора приведен на рис. 2.

Реактор завинчивается обтюратором, представляющим собой гайку с специальны уплотнением и капиллярным отверстием для протекания жидкости, создающей да ление. Обтюратор снабжен тройником, в одно из отверстий которого подается масл а второе связано с электровводом для введения термопары (при необходимости измере ния температуры) непосредственно в реакционную среду.

Так как все опыты по полимеризации велись при повышенных температурах, для создания и поддержания необходимой температуры реактор погружался в масл ный термостат, представляющий собой металлический резервуар с полыми стенкам снабженный мешалкой. Обогрев осуществлялся трехсекционной электропечью: пр достижении нужной температуры одна или две секции печи выключались. Темпер

ра регулировалась при помощи контактного термометра. Колебания температуры же при нагреве до 200° не превышали ±0,5°.

При проведении эксперимента реактор предварительно присоединялся к гидрокомпрессору, затем в реакторе создавалось давление до 300 атм (во избежание частичного выбрасывания мономера из ампулы при нагреве), включался нагрев термостата

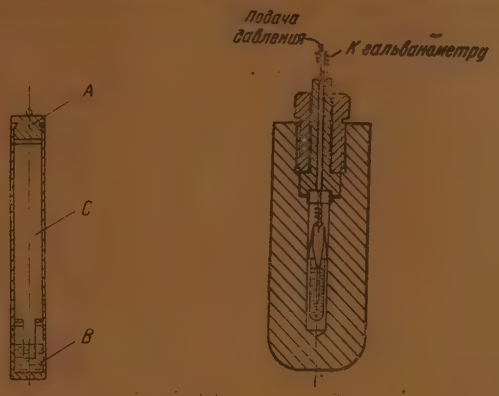


Рис. 1. Металлическая ампула

Рис. 2. Реактор в собранном виде

по достижении нужной температуры в реакторе, а следовательно, и в ампуле создалось требуемое для данного опыта давление.

По истечении требуемого условиями эксперимента времени давление спускалось 300 атм и, после снижения температуры до комнатной, реактор разгружался. Эти ловия проведения полимеризации при повышенных температурах и высоких давниях оказались наиболее целесообразными.

Для полимеризации применялся метилметакрилат, подвергнутый непосредственно ред полимеризацией двукратной перегонке в вакууме в токе воздуха или азота, зависимости от условий проведения опыта.

Для определения изменения температуры в процессе полимеризации, необходимого я исследования кинетики полимеризации, была сконструирована специальная аппатура. Изменение температуры определялось при помощи термопары. Введение термопары в стеклянную ампулу при сохранении полной герметичности сопряжено с ачительными затруднениями. После проверки ряда вариантов мы остановились на едующей методике. В ампулу впаивались две капиллярные медные трубки, сильно оченные в сторону впая. Через эти медные трубки вводилась термопара, после чего убки запаивались оловом. Ампула заполнялась мономером и погружалась в ртутнй затвор. Термопара через электроввод выводилась наружу и присоединялась к адуированному гальванометру или к пирометру системы Курнакова с автоматичеой записью температуры. Опыты показали, что скорость полимеризации метилметакилата в ампулах с медными впаями значительно снижается. Так, при полимеризации тилметакрилата при нормальном давлении в ампуле с медными впаями полимеризаия не начинается при нагреве в течение 7 часов, а при полимеризации в ампуле без дного впая полимеризация при тех же условиях заканчивается в 4—6 часов.

Это явление объясняется, повидимому, поглощением медными трубками кислорода, ходящегося внутри ампулы, и тем самым замедлением или полным прекращением оцесса полимеризации.

Полимеризация метилметакрилата в отсутствие кислорода воздуха з катализатора практически не происходит даже при повышенных темратурах [11]. При высоких давлениях и повышенных температурах олимеризация мономера в ампулах с медными впаями, хотя и происходит, с меньшей скоростью, чем в стеклянных ампулах без впая. Однако даже этих условиях замедленной кинетики процесса полимеризации метилтакрилата при высоких давлениях температура внутри ампулы значительно (на 20—30°) повышалась по сравнению с температурой окружаюй среды. Такое повышение температуры происходило во всех случаях, гда при созданных нами условиях проведения эксперимента процесс олимеризации полностью заканчивался в течение 30—60 мин.

На рис. 3 и 4 приведены типичные кривые изменения температуры реак-

ционной среды в ампуле при полимеризации при сверхвысоком давлени а также при быстром проведении ее при нормальном давлении в прис ствии перекиси бензоила.

Естественно, что при отсутствии изотермичности процесса полимер зации расчет энергии активации этого процесса невозможен. Для оп деления изменения энергии активации процесса полимеризации при вы

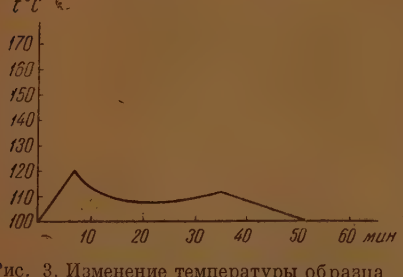


Рис. 3. Изменение температуры образца метилметакрилата в процессе термической полимеризации под давлением:
p=5000 атм; $t°$ термостата 100°

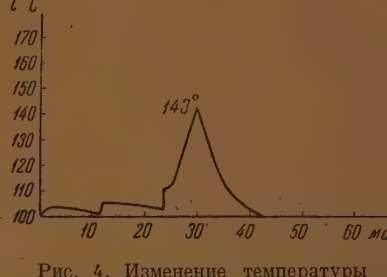


Рис. 4. Изменение температуры метилметакрилата в процессе каталитич кой полимеризации:
Полимеризация в запаянной ампуле; $t°$ термост 100°; перекись бензола 0,1 %

ком давлении необходимо изучить кинетику медленно протекающих пр цессов полимеризации при различных температурах.

Характеристика степени полимеризации полученных полимеров пр водилась путем определения удельной вязкости 0,01 M растворов полим тилметакрилата в дихлорэтане. С известной степенью приближения мож принять, что изменение степени полимеризации происходит параллель изменению вязкости золь-растворов этих полимеров.

Результаты опытов

Полимеризация метилметакрилата велась при изменении давлен от 100 до 5000 атм и в интервале температур 50—200° в присутств кислорода воздуха.

Данные о влиянии изменения давления на скорость полимеризац метилметакрилата и вязкость золь-растворов этих препаратов приведе в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, повышение давления значительно ус ряет процесс полимеризации. Так, при повышении давления с 500 до 5000 выход полимера при прочих равных условиях повышается в 10—15 р Наряду с значительным повышением скорости процесса, повышение д ления приводит к увеличению степени полимеризации полученного по мера. Этот, на первый взгляд неожиданный факт может быть объяс двумя причинами:

(a) увеличением молекулярного веса полимера при повышении п цента превращения мономера (в приводимых в табл. 1 данных сравни ются вязкости полимеров, получаемых при различных давлениях—п одинаковом времени полимеризации и не одинаковом проценте превра ния мономера);

(b) изменением соотношения скорости отдельных стадий процесса це ной полимеризации, в частности, понижением вероятности обрыва рас щей материальной цепи при высоком давлении.

Несмотря на то, что по данным некоторых исследователей [12] п реакциях цепной полимеризации в конденсированной фазе молекулярн вес полимера должен оставаться без изменения в течение всего проце полимеризации (в результате постоянства соотношения между тремя новными стадиями процесса, определяющими скорость процесса и моле

ярный вес полимера), в действительности при полимеризации в присутствии кислорода воздуха с повышением процента превращения мономера величивается и молекулярный вес полученного полимера.

Соответствующие данные об изменении вязкости полученного полимера процессе полимеризации, как при полимеризации под давлением, так и ез давления, приведены в табл. 2.

Таблица 1

Влияние давления на скорость процесса олимеризации и удельную вязкость растворов полимера

Давление в атм	Температура в °С	Время в мин.	Выход полимера в %	Уд. вязкость 0,01 *М* раствора
1	80	480	0	—
500	80	120	2,3	—
1500	80	120	10,9	0,35
3000	80	120	27,3	0,87
1	100	30	следы	—
500	100	30	8,3	0,32
900	100	30	13,8	0,53
1500	100	30	14,6	0,57
3000	100	30	31,1	0,62
5000	100	30	100	0,97

Таблица 2

Изменение вязкости полиметилметакрилата в зависимости от времени полимеризации

Давление в атм	Температура в °С	Время в мин.	Выход полимера в %	Уд. вязкость 0,01 *М* растворов
3000	100	20	20,8	0,63
3000	100	30	31,1	0,62
3000	100	60	100,8	0,87
3000	80	30	следы	—
3000	80	60	13,5	0,42
3000	80	120	27,9	0,80
1	100	60	7,6	—
1	100	180	29,3	0,4
1	100	300	49,5	0,46
1	100	360	100	0,62

Повышение молекулярного веса полимера при увеличении времени олимеризации (при проведении процесса в присутствии кислорода воздуха) объясняется, по нашему мнению, тем, что имеющийся в ампуле кислород в основном расходуется в начале реакции на образование перекисей мономера, что приводит к увеличению числа активных центров в начале процесса полимеризации. Последующий процесс полимеризации протекает уже в присутствии меньшего количества кислорода, в результате чего молекулярный вес полимера повышается.

Таблица 3

Влияние давления на удельную вязкость раствора полиметилметакрилата (при одинаковом проценте превращения мономера)

Давление в атм	Темп-ра в °С	Время в мин.	Выход полимера в %	Уд. вязкость 0,01 *М* раствора
5000	100	30	100	0,97
3000	100	60	100	0,87
1500	100	120	100	0,63
900	100	180	100	0,63
500	100	240	100	—

Уменьшение содержания кислорода в системе в процессе полимеризации не может быть единственной причиной, обусловливающей повышение молекулярного веса полимера.

В табл. 3 приведены данные о значении удельной вязкости полимера, полученного при полимеризации при различных давлениях и одинаковом выходе полимера.

Как видно из данных табл. 3, резкое повышение скорости полимеризации при повышении давления происходит одновременно с повышением

молекулярного веса полимера. Все другие методы повышения скорости полимеризации, например увеличение количества катализатора или повышение температуры, связаны с неизбежным снижением молекулярного веса получаемого полимера.

Некоторые данные, иллюстрирующие это положение, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Влияние температуры полимеризации и количества перекиси бензоила на скорость процесса полимеризации и удельную вязкость полимера

Количество перекиси бензоила в %	Время в мин.	Выход полимера в %	Уд. вязкость 0,01 *M* раствора
Температура 100°			
0,05	43	100	0,29
0,1	30	100	0,14
0,2	17	100	0,109
Температура 65°			
0,05	360	100	0,41
0,1	360	100	0,26
0,2	360	100	0,22

Таблица 5

Влияние температуры на скорость полимеризации метилметакрилата под давлением на удельную вязкость полимера

Температура в °С	Давление в атм	Время в мин.	Выход полимера в %	Уд. вязкость 0,01 *M* раствора
20	3000	60	0	—
50	3000	60	0	—
80	3000	60	13,5	0,42
100	3000	60	100	0,87
20	3000	—	—	—
50	3000	—	—	—
80	3000	210	100	1,82
100	3000	60	100	0,87
138	3000	5	100	0,42

Одновременное повышение скорости полимеризации и молекулярного веса полимера с повышением давления при процессе полимеризации — одна из наиболее характерных и принципиально важных особенностей метода полимеризации метилметакрилата под высоким давлением.

Повышение температуры при полимеризации под сверхвысоким давлением влияет так же, как и при полимеризации при нормальном давлении. При повышении температуры при одном и том же давлении повышается скорость полимеризации и одновременно снижается молекулярный вес полимера. Соответствующие данные приведены в табл. 5.

Одна и та же скорость процесса полимеризации метилметакрилата может быть достигнута путем соответствующего варьирования одного из трех факторов: количества катализатора, температуры или давления. Путем соответствующего изменения этих факторов могут быть получены полимеры одинаковой средней степени полимеризации.

Большой принципиальный интерес представляло выяснение вопроса о взаимозаменяемости этих факторов при регулировании скорости полимеризации и молекулярного веса получаемого полимера. Некоторые сравнительные данные приведены в табл. 6.

Из данных табл. 6 видно, что при одинаковой скорости процесса полимеризации молекулярный вес полимеров, получаемых под сверхвысоким давлением, в 4—5 раз больше, чем при каталитической полимеризации.

При одинаковом молекулярном весе получаемых полимеров скорость полимеризации под давлением в 9 раз больше скорости термической полимеризации.

Возможность значительного ускорения процесса при получении полимера с одним и тем же молекулярным весом при полимеризации под давлением по сравнению с термической полимеризацией или возможность получения полимера значительно более высокого молекулярного веса, по сравнению с каталитической или термической полимеризацией, при одинаковой скорости процесса,— является второй характерной и принципиально важной особенностью полимеризации метилметакрилата под давлением. С этой точки зрения эффект, достигаемый при повышении давления,

Таблица 6

Сравнительные данные по каталитической и термической полимеризации и полимеризации под сверхвысоким давлением

Давление в атм	Темп-ра в° С	% катализатора	Время в мин.	Выход полимера в %	Уд. вязкость 0,01 М раствора
5000	100	0	34	100	0,97
1	100	0,1	30	100	0,20
3000	138	—	5	100	0,49
1	190	0,2	17	100	0,10
3000	100	0	40	100	0,87
1	100	0	360	100	0,85

может быть заменен повышением температуры или увеличением количества катализатора при полимеризации.

Для выяснения возможности осуществления полимеризации при сверхсоких давлениях в условиях, при которых полимеризация при нормальм давлении не происходит, мы поставили опыты полимеризации метилакрилата в присутствии гидрохинона при высоких давлениях и повыенных температурах.

Известно, что гидрохинон — один из наиболее эффективных ингибитоо процесса полимеризации. Так, наши опыты показали, что при добавлии к метилметакрилату 0,5% гидрохинона полимеризация не начнтся даже при нагревании в течение 300 час. при 100°.

Данные о полимеризации метилметакрилата под сверхвысоким давлем в присутствии гидрохинона приведены в табл. 7.

Таблица 7

Полимеризация метилметакрилата при сверхвысоком давлении в присутствии гидрохинона

Давление в атм	Темп-ра в ° С	Время в мин.	Добавка гидрохинона (в % от веса мономера)	Выход полимера в %	Уд. вязкость 0,01 М раствора
3000	138	180	0,5	следы	—
3000	160	120	0,5	67,4	0,17
500	160	120	0,5	0	—
500	200	120	0,5	36,7	0,15
300	200	120	0,5	0	—

Как видно из табл. 7, при высоком давлении и высоких температурах лимеризация метилметакрилата происходит в таких условиях, при коых при нормальном давлении при любых условиях (температура, мя) этот процесс не имеет места.

Полимеризацию метилметакрилата в присутствии гидрохинона нельзя ьяснить применением более высокой температуры, так как даже при 200° при давлении 300 атм полимеризации мономера в присутствии гидрохона не происходит.

Возможность осуществления процесса полимеризации под давлением таких условиях, которые не могут быть реализованы при нормальном влении, — это третья характерная и принципиально важная особенность оцесса полимеризации метилметакрилата под сверхвысоким давлением.

Пользуемся случаем выразить благодарность акад. Н. Д. Зелинскому за интерес, проявленный им при проведении указанной работы.

Выводы

1. Исследовался процесс полимеризации метилметакрилата под сверхвысоким давлением (до 5000 атм) и в интервале температур 50—200°.

2. Выяснено влияние различных факторов на полимеризацию метилметакрилата при сверхвысоких давлениях.

3. Показано, что при повышении давления скорость полимеризации метилметакрилата резко повышается с одновременным повышением молекулярного веса получаемого полимера.

4. Показано, что при высоких давлениях возможна полимеризация метилметакрилата в присутствии гидрохинона, что принципиально отличает условия проведения этого процесса от полимеризации при нормальном давлении и высоких температурах.

Лаборатория сверхвысоких давлений
Института органической химии АН СССР
Кафедра искусственного волокна
Московского текстильного института
Москва

Поступила
19. VII. 1946

ЛИТЕРАТУРА

Обзор различных методов полимеризации.
1. Mark u. Raff, High Polymeric Reaction, 1941.
2. Peas, J. Am. Chem. Soc. **53**, 613, 1931.
3. Bridgman a. Conant, Proc. Nat. Acad. Sci. **15**, 680, 1929.
4. Tammann u. Pape, Z. anorg. allg. Chem. **200**. 113, 1931.
5. Starkweather, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1870, 1934.
6. Conant a. Peterson, J Am. Chem. Soc. **54**. 628, 1932.
7. Conant a. Tongberg, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1659, 1930.
8. Fawcett a. Gilson, J. Chem. Soc. **598**, 1934.
9. Shapiro, Leinstead, Newitt, J. Chem. Soc. **1784**, 1937.
Newitt c Linstead, Shapiro a, Boormann, J. Chem. Soc. **876**, 1937.
10. Верещагин, Зелинский, Изв. Ак. Наук СССР, С, **443**, 1943.
11. Ind. Eng. Chem. **29**, 1161. 1936.
12. Schulz u. Husemann, Angew. Chem. **50**. 767, 1937.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

ПО ПОВОДУ СТАТЬИ Н. И. КОБОЗЕВА, В. В. МОНБЛАНОВОЙ И В. КИРИЛЛОВОЙ «О ВОЗБУЖДЕННОЙ ФОРМЕ КАТОДНОГО ВОДОРОДА»

(Журнал физической химии 20, 653, 1946).

В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин

В статье Кобозева, Монблановой и Кирилловой выдвигается представление об ссии с поверхности катодно поляризуемых электродов колебательно-возбужденных лекул водорода; как указывается самими авторами, это представление является льнейшим развитием идей, высказанных в более ранней работе Кобозева и Некра-а [1] о появлении свободного атомарного водорода при катодной поляризации ме-лов.

Экспериментальным доказательством возникновения при электролизе возбужден-х молекул служит, по мнению авторов, явление восстановления суспензии плати-рованного вольфрамового ангидрида на металлах с низким перенапряжением; гласно данным работы Кобозева и Некрасова, на таких электродах неплатинирован-й WO_3 не восстанавливается, что указывает на отсутствие свободных атомов водо-да.

Недавно нами было показано [2], что реакция восстановления WO_3 у поляризуе-х катодов является электрохимической реакцией, происходящей при непосредствен-м контакте крупинок нерастворимого ангидрида с поверхностью металлического ктрода и распространяющейся дальше благодаря электронной проводимости WO_3. кция эта не связана с появлением свободного атомарного водорода, который в усло-х таких опытов не может образоваться в количествах, достаточных для того, чтобы ствовать в реакции восстановления в качестве промежуточного продукта. Расчеты ценного содержания атомов в выделяющемся при электролизе водороде, приведен-е в разбираемой работе, не обоснованы. Мнение Кобозева и сотрудников, что в области енапряжения от 0,7 до 1,2 V «полной энергии перенапряжения отвечает выход ато-рного водорода от $\frac{0,7}{2,06}\cdot 100\,\%$ до $\frac{1,2}{2,06}\cdot 100\,\%$, т. е. в круглых числах 35—60 % 06 eV—это половина свободной энергии диссоциации водорода в электрон-вольтах комнатной температуре)», противоречит закону Нернста, согласно которому кон-трация или давление потенциалоопределяющего вещества является экспоненциаль-й функцией электродного потенциала. Как видно из цитированной работы Багоц-го и Иофа, расчеты, проведенные в соответствии с формулой Нернста, приводят толь малым концентрациям атомарного водорода, что они уже не имеют физического чения. Можно было бы, правда, объяснить некоторое увеличение выхода атомар-го водорода, если допустить, что реакция происходит по цепному механизму, при тором энергия нескольких элементарных актов разряда ионов аккумулируется в ном из атомов. Однако нет никаких данных в пользу такого предположения, и Кобо-ым и сотрудниками оно не выдвигается (не говоря уже о том, что такое представле-е противоречило бы принятой авторами трактовке механизма водородного перена-пряжения).

С другой стороны, протекание электродной реакции на границе крупинка—раст-р возможно благодаря наличию у WO_3 заметной электронной проводимости, повы-ющейся по мере восстановления. Катодный процесс связан с некоторой кинетиче-й задержкой, которая частично может быть обусловлена плохими условиями кон-кта отдельных крупинок между собой и с поверхностью металлического электрода. метим, что весьма сходные представления об электродном процессе на полупровод-ках были уже использованы ранее Е. М. Кучинским и Б. В. Эршлером [3] при объяс-нии механизма действия окисноникелевого электрода. В этом случае, однако, элек-опроводность растет при переходе к высшей, а не к низшей степени окисления.

Представление, развитое Кобозевым и сотрудниками о появлении на металлах низким перенапряжением возбужденных молекул водорода и о их восстановитель-м действии на WO_3 в присутствии платинового катализатора, неприемлемо по сле-ющим причинам:

(a) Равновесная доля возбужденных молекул водорода, находящихся в равно сии с электродом, несоизмеримо меньше той доли, которая потребовалась бы для объ нения экспериментальных выходов по току реакции восстановления (это соображен было нам любезно сообщено М. И. Темкиным). Из величины энергии первого колеб тельного уровня молекулы водорода, равной 11 800 кал/моль*, находим для обратим го водородного электрода в равновесии с возбужденными молекулами при давлен в 1 атм значение перенапряжения, равное 0,258 V; отсюда, перенапряжению 0,06 (наблюдавшемуся Кобозевым на платине) соответствует, согласно формуле Нернст давление возбужденного водорода, равное приблизительно 10^{-7} атм, или, другими сл вами, при указанном перенапряжении только 1 из 10 000 000 молекул может покину электрод в возбужденном состоянии. Согласно Кобозеву, при этом значении перен пряжения выход по току достигает 30%, что означало бы, что, по крайней мере, од треть всех молекул возбуждена*.

(b) Согласно основным предпосылкам кинетической теории, молекула водород у которой возбуждена единственная колебательная степень свободы, рассеивает св энергию возбуждения при первом же столкновении с молекулой растворителя, обл дающей большим числом внутренних степеней свободы. Поэтому не оправдано доп щение, что молекула способна пройти макроскопическое расстояние от поверхнос электрода до платиновых центров на всей поверхности частицы WO_3, не теряя при это своего колебательного возбуждения.

Неясно, каким образом можно вообще сравнивать кинетическое действие водород пропускаемого в виде пузырьков под атмосферным давлением, с действием водород выделяющегося на катоде, поскольку, как это было показано Кнорром и сотруди ками [5], концентрация растворенного водорода вблизи поляризованного катода зн чительно превышает равновесную концентрацию из-за медленности выделения пузыр ков газа.

Рассматривая причины восстановления платинированного WO_3 на поверхнос металлов с низким перенапряжением, необходимо отметить следующие, вытекающ из проделанных нами опытов, выводы:

Опыт 1. Платинирование WO_3 сильно облегчает его восстановление обычны молекулярным водородом. В то время как чистый WO_3 восстанавливается в струе в дорода лишь при температуре выше 100° С, платинированный WO_3 восстанавливает как в сухом состоянии, так и в виде суспензии уже при комнатной температуре; пол чающийся при этом продукт восстановления обладает такой же интенсивно синей ок раской, как и при сильном катодном восстановлении.

Опыт 2. Электрохимическое восстановление WO_3 происходит также при поте циале обратимого водородного электрода. Некоторое количество чистого, неплат нированного WO_3 прижималось платиновой сеткой к электроду из платинированно платины, находящемуся в растворе электролита. Пропуская в течение нескольки часов газообразный водород без всякой внешней поляризации электрода, можн было наблюдать восстановление WO_3 до синего окисла.

Опыт 3. Присутствие платины значительно ускоряет описанное нами [2] ра пространение зеленых зон в стеклянных трубочках, в которых послойно спрессован желтый и синий окислы вольфрама, смоченные электролитом. Это распространение зо происходит в отсутствие водорода или внешней поляризации и связано с протекаю щими между окислами низшей и высшей валентности электрохимическими реакциям окисления—восстановления.

Как явствует из первых двух опытов, восстановление WO_3 молекулярным водоро дом при комнатной температуре термодинамически возможно, хотя и протекает бе катализатора неизмеримо медленно. Это значит, что восстановительный потенциа водорода больше восстановительного потенциала синей окиси вольфрама. К такому ж выводу мы пришли раньше на основании приблизительного измерения электродны потенциалов [2]. Восстановление WO_3 в этих опытах не может быть приписано возбуж денному водороду, так как в данных условиях он не может появляться в количества превышающих количества, допускаемые максвелл-больцмановским распределение

Поэтому нам кажется, что восстановление WO_3 на металлах с низким перенапря жением протекает также электрохимическим путем. Как следует из опыта 2, плати новые центры на поверхности частицы WO_3 могут играть роль водородных микроэле тродов и вызвать восстановление WO_3 в результате работы локальных элементов тип WO_3—$Pt(H)_2$: аналогичное влияние оказывает, в частности, введение платины на по верхность активированного угля, что видно из изменения его адсорбционных свойст [6]. При этом потенциал платиновых микроэлектродов в условиях электролиза може устанавливаться не только за счет насыщения молекулярным водородом, но и непо средственно за счет токопроводящего контакта с поверхностью поляризованного эле трода. Далее, благодаря улучшению условий контакта между отдельными частицам WO_3 и повышению их электропроводности, присутствие платины облегчает переда

* Из спектроскопических данных для частоты колебания и фактора ангармони ности молекулы водорода [4].

** В разбираемой работе приводится ничем не обоснованное значение энергии во буждения водорода, равное 0,2 eV на одну молекулу. Но даже это значение энерги не может оправдать наличие 30% возбужденных молекул.

акции восстановления от одной частицы к другой, как это видно из опыта 3. Нако-
д, и чисто каталитическое влияние платины на восстановление непосредственно при-
гающих к платиновым центрам молекул WO_3 в условиях электролиза может быть
лено, так как концентрация растворенного водорода, как уже было указано, пре-
шает равновесную, соответствующую атмосферному давлению.

Заслуживают внимание описываемые в разбираемой статье опыты по катодному
становлению коричной кислоты в присутствии палладия, нанесенного на $BaSO_4$
качестве носителя. Возможно, что на ускоряющее действие палладия, приводящее
свинцовом электроде к почти 100%-ному выходу реакции восстановления по току,
яют, помимо каталитических, также и электрохимические причины. Палладиро-
ные частички носителя, находящиеся в контакте с поверхностью электрода, как бы
личивают его истинную поверхность. Отрываясь от электрода они не мгновенно
яют свой более отрицательный потенциал и тем самым могут еще некоторое время
зывать восстановительное действие. Более детальное изучение такого рода электро-
мического действия катализатора представляло бы значительный интерес.

В общем доводы, приводимые Кобозевым, Монблановой и Кирилловой в пользу
ществования в растворе молекулярного колебательно-возбужденного водорода, еще
нее убедительны, чем те, которые были приведены в работе Кобозева и Некрасова
льзу существования свободного атомарного водорода.

В конце разбираемой работы имеются критические высказывания по поводу теории
едленного разряда, а также по поводу утверждения одного из нас о том, что на ртут-
электроде не удается обнаружить адсорбированного водорода.

Утверждение это основано на сравнении электрокапиллярных кривых в растворах
азличным pH [7] и на измерениях кривых заряжения ртутного электрода [8]. Отсут-
ие измеримых концентраций адсорбированного водорода на ртутном электроде подт-
ждается также последними измерениями емкости ртутного электрода переменным
ом, обнаружившим полное постоянство емкости в широком интервале частот [9].
основании этих данных можно сделать вывод, что концентрация адсорбированного
орода на поверхности поляризованного ртутного электрода в области средних пере-
пряжений не превышает нескольких десятитысячных от того количества, которое
ло бы необходимо для заполнения поверхности электродов, т. е. по крайней мере в
раз меньше концентрации ионов в двойном слое. Наконец, анализ кривых спада
енапряжения после выключения поляризующего тока показывает, что и при
льших перенапряжениях не наблюдается возрастания емкости ртутного катода, кото-
должно было бы иметь место при наличии адсорбированных атомов водорода [10].
ругой стороны, в случае платиновых и никелевых электродов применение электро-
ических методов позволяет не только обнаружить адсорбированный водород, но и
ледовать его свойства, как это следует из многочисленных работ советских и ан-
йских электрохимиков, что доказывает пригодность электрохимических методов
решения этой задачи.

Констатация малости возможной концентрации адсорбированного водорода на
тном катоде имеет существенное значение для теории перенапряжения, так как
обстоятельство позволяет для ртути сделать однозначный выбор между различными
риями перенапряжения. Однако никем, кажется, не высказывалось предположение,
на ртутном электроде адсорбированные атомы водорода при разряде иона водорода
появляются в виде промежуточной формы, исчезающей затем тем или другим путем
пример, благодаря реакции $H+H^++e^-\rightarrow H_2$ или рекомбинации, или присоедине-
к другому акцептору), не накопляясь до измеримых концентраций. Поэтому не-
ятны слова Н. И. Кобозева «... с этой точки зрения невозможно объяснить исклю-
ельную электрокаталитическую активность катодов с высоким перенапряжением,
как эта активность, очевидно, не может быть приписана ни Н-ионам, ни нормаль-
молекулам H_2». Не отрицая возможности участия адсорбированных атомов
орода (но не свободных, как у Кобозева и соавторов) в качестве промежуточного
дукта в процессах электровосстановления, необходимо, однако, указать, что такие
цессы могут итти и без участия атомов водорода, как это видно, скажем, на при-
е часто упоминаемой в современной литературе схемы первой стадии восстановления
екулы кислорода: $O_2+e^-\rightarrow O_2^-$; $O_2^-+H^+\rightarrow HO_2$. Возможно и присоединение Н-иона
лектрона к акцептору в одном акте. В этих условиях фактором, непосредственно
тролирующим кинетику реакции, является электрическое поле двойного слоя,
ствие которого в общем случае не может быть сведено к созданию некоторой кон-
трации адсорбированного водорода.

Заслуживающий внимания вопрос о механизме электровосстановления не может
ь решен на основании соображений общего характера и полукачественных опытов,
ебует детального изучения кинетики электрохимической реакции, в частности,—
яния концентраций всех компонентов на ее скорость; накопление такого материа-
—задача дальнейшего исследования.

В заключение Н. И. Кобозев приписывает сторонникам теории замедленного раз-
а, в том числе одному из нас, взгляд, согласно которому энергия перенапряжения
ностью теряется с актом разряда. Это означало бы, что образующийся при разряде
орбированный водород находится в равновесии с молекулярным водородом при
осферном давлении. Такой взгляд неверен, но в наших работах никогда не выска-

зывался. Напротив, в ряде публикаций [11], в том числе в цитируемой Кобозев Монблановой и Кирилловой работе Фрумкина и Аладжаловой, подробно разбирал роль замедленности стадии удаления продуктов разряда с поверхности электрод кинетике всего процесса катодного выделения водорода; в частности, было эксперим тально показано, что не вся величина перенапряжения может быть отнесена за с стадии разряда иона водорода. Этот вопрос был особенно детально теоретически экспериментально разобран П. Д. Луковцевым на примере никелевого электрода [1 Опубликование работы Луковцева задержалось по обстоятельствам военного време но последует в ближайшем будущем.

Московский Гос. университет
им. Ломоносова
Лаборатория электрохимии

Поступила
29. XI. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Кобозев и Н. Некрасов, Z. Elektroch, **36**, 529 1930.
2. В. Багоцкий и З. Иофа, Докл. Ак. Наук СССР **53**, 443, 1946.
3. Е Кучинский и Б. Эршлер, Журн. физ. хим. **20**, 539, 1946.
4. Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur, 1939;
Я. Сыркин и М. Дяткина, Химическая связь и строение молек 178, 1946.
5. Kandler, Knorr und Schwitzer, Z. physik. Chemie (A) **180**, 281, 19
6. А. Фрумкин, Kolloid. Ztschr. **51**, 123, 1930.
7. А. Фрумкин, Acta Physicochimica USRR **18**, 42, 1943.
8. Barcley a. Butler, Trans. Farad. Soc **36**, 130, 1940.
9. Grahame, Am. Chem. Soc **68**, **301**, 1946.
10. А. Фрумкин, loc. cit. (7), стр. 32.
11. А. Фрумкин, Журн. физ. хим. **10**, 508, 1937.
П. Долин, Б. Эршлер и А. Фрумкин, Журн. физ. хим. **14**, 907, 19
А. Фрумкин и Н. Аладжалова, Журн. физ. хим. **18**, 493, 1944.
12. П. Луковцев, Диссертация, Физико-химический институт им. Карпова, 19

СОДЕРЖАНИЕ

А. Ильина. Спектры поглощения и отражения листьев растений. I 145

Г. Самойлович. К вопросу о поверхностном натяжении металлов 161

Ф. Волькенштейн. К вопросу о взаимодействии адсорбированных молекул в связи с теорией адсорбции на неоднородных поверхностях 163

Н. Гапон. Влияние растворителя на адсорбцию растворенного вещества 179

М. Панченков. Зависимости вязкости жидкостей от давления 187

Г. Рысс. О растворимости гексафторосиликата калия 197

А. Кузнецов и З. А. Иофа. О механизме действия ингибиторов при растворении железа в кислотах. 21

К. Щенникова, И. А. Коршунов. Полярографическое исследование некоторых комплексов ртути в растворах 215

Лошкарев, В. Сотникова и А. Крюкова. Влияние поверхностно-активных органических соединений на кинетику катодного выделения олова 219

Далецкий. О новом классе ингибиторов—замедлителей полимеризации 231

Верещагин, В. Деревицкая, З. Роговин. Исследование процесса полимеризации метилметакрилата под сверхвысоким давлением. 233

Предварительные сообщения и дискуссия

В. Багоцкий, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин. Письмо в редакцию по поводу статьи Н. И. Кобозева, В. В. Монблановой и С. В. Кирилловой. О возбужденной форме катодного водорода. Журнал физической химии, 20, 653, 1946. 241

CONTENTS

A. A. Il'ina. Adsorption and Reflection Spectra of Plant Leaves. I. . 145

A. G. Samoilovich, On the Surface Tention of Metals. 161

F. F. Volkenshtein. On the Interaction between Adsorbed Molecules in Connection with the Theory of Adsorption on Non-Homogeneous Surfaces. 163

E. N. Gapon. Influence of the Solvent on the Adsorption of the Solute. 179

G. M. Panchenkov. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Pressure. 187

I. G. Ryss, The Solubility of Potassium Hexafluorosilicate. 197

V. A. Kuznetsov and Z. A. Iofa. The Mechanism of Inhibitor Action on Dissolution of Iron in Acids 201

M. K. Shchennikova, I. A. Korshunov. A Polarographic Study of Some Mercury Ions Complexes in Solutions. 215

M. Loshkarev, V. Sotnikova and A. Kryukova. The Effect of Surface-Active Organic Compounds on the Kinetics of Tin Deposition on the Cathode. 219

G. Daletskii. On the New Class of Inhibitors — Retarders of Polymerisation. 231

L. Vereshchagin, V. Derevitskaya, Z. Rogovin. Investigation of the Process of Polymerization of Methyl Methacrylate under Super Pressures. 233

Preliminary Communications and Discussion

V. S. Bagotskii, Z. A. Iofa and A. N. Frumkin. A Letter to the Editor in Connection with the Paper of N. I. Kobosev, V. V. Monblanova and S. V. Kirillova «On the Excited Form of Cathodic Hydrogen». 241

Подписано к печати 6/III 1947 г. Объем 6¹/₄ печ. л. Уч.-изд. л. 9,5

0796 Тираж 3400 экз. Цена 12 руб. Зак. 58

2-я типография Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., 10

ЦЕНА 12 РУБ.

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в «Журнал физической химии», должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения. В конце статьи автором должно быть приведено название научного учреждения, в котором произведена работа.

2. Изложение работы должно быть дано в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения.

3. Статьи должны быть напечатаны на машинке, с двумя интервалами, без помарок и вставок, на одной стороне листа. Сокращения слов, кроме общеупотребительных, не допускаются. В редакцию представляется первый машинописный экземпляр.

4. Статьи должны быть оформлены в отношении расположения материала (заголовки, таблицы, цитируемая литература и т. д.) так, как это принято в ЖФХ.

5. Все формулы должны быть вписаны четко и ясно. Особенное внимание следует обращать на аккуратное изображение индексов и показателей степени.

6. Во избежание недоразумений и ошибок следует делать также ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего подч ркивать заглавные буквы сниву двумя черточками (например $\underline{\underline{K}}$).

Греческие буквы должны быть обведены красным карандашом. Готические буквы — подчеркнуты синим карандашом.

7. Весь иллюстративный материал к статьям представляется отдельно, ни в коем случае на должен приклеиваться к оригиналу; подписи к рисункам должны быть даны отдельно.

8. На обороте оригиналов рисунков должны быть указаны фамилия автора, название статьи и № рисунка.

9. Чертежи должны содержать все необходимые буквенные обозначения (кривых, отдельных деталей) и не содержать никаких лишних обозначений и надписей. Надписи по возможности должны быть заменены цифрами или буквенными обозначениями, которые должны иметь пояснение в тексте или в подписи к рисунку.

10. Авторы должны избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

11. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

12. Цитируемая в статье литература должна даваться автором не в виде подстрочных примечаний, а общим списком в конце статьи, с обозначением в тексте статьи ссылки на цитируемую работу порядковым номером в квадратных скобках. Иностранные авторы в тексте даются в русской транскрипции.

Статьи, не удовлетворяющие указанным требованиям, будут возвращаться авторам.

В случае направления автору статьи для согласования с ним внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию.

Редакция оставляет за собой право не вносить сделанных автором в корректуре изменений текста первоначально представленной рукописи статьи и дополнений к нему.